JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
H. MEERWEIN, P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW
LEIPZIG

BAND 143

MIT 55 FIGUREN IM TEXT

1 9 3 5

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Wiederabdruck der im „Journal für praktische Chemie“ veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet. Aufsätze, die zur Veröffentlichung im „Journal für praktische Chemie“ bestimmt sind, sind zu senden an die Verlagsbuchhandlung Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18B

Printed in Germany

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Chemistry Hare.

Inhalt zu Band 143

(Neue Folge)

Heft 1—4

(25. Mai 1935)

Seite

Professor Dr. Heinrich Biltz zu seinem 70. Geburtstage . 1

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.

K. H. Slotta und E. Blanke: Zur Methodik der Mikrohydrierung. Mit 5 Figuren 3

Mitteilung aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover.

Günther Schiemann: Über Fluorphenole. 20. Mitteilung über aromatische Fluorverbindungen. Mitbearbeitet von Wolfgang Winkelmüller, Erwin Baesler und Eduard Ley 18

Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Biochemie in Berlin-Dahlem.

Maria Kobel und Carl Neuberg: Über Vorkommen von Saponinen im Tabak und über einen Begleitstoff 29

Mitteilung aus dem Hauptlaboratorium der Borsig- und Kokswerke G. m. b. H., Borsigwerk O/S.

P. Damm: Über die Entstehung und Zusammensetzung des Steinkohlenteers 42

Mitteilung aus dem Hauptlaboratorium der I. G. Farbenindustrie A.-G. Ludwigshafen a. Rh.

Hans Krzikalla und Bernd Eistert: Untersuchungen über Zusammenhänge zwischen der Konstitution und der Substantivität baumwoll-affiner „Naphthole“ . 50

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität zu Breslau.

Ernst Koenigs und Maria v. Loesch: Über 4-Hydrazino-chinaldine 59

Julius Meyer und Herbert Meißner: Zur Kenntnis der Titanalaune 70

Seite

Mitteilung aus dem Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Danzig.

Li Klemm und Wilhelm Klemm: Magnetochemische Untersuchungen, XIV. Das magnetische Verhalten einiger Schwermetallverbindungen des Phthalocyanins 82

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität zu Breslau.

Karl Hoehne: Über einige neue Tri-äthylendiamin-kobaltisalze mit gemischtem Anion 90

Werner Hiltner und Luzia Seidel: Die quantitative Analyse von Neusilber, Nickelin, Konstantan und ähnlichen Legierungen unter besonderer Berücksichtigung potentiometrischer Verfahren 94

Werner Grundmann und Ruth Hellmich: Über die potentiometrische Bestimmung der Unterphosphorsäure in Gegenwart von Phosphorsäure und phosphoriger Säure. Mit 3 Figuren 100

Mitteilung aus dem Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Danzig.

Wilhelm Klemm: Molekularrefraktion, Molekularvolumen und Siedepunkt bei Molekülgittern. Mit 5 Figuren 106

Heft 5—6

(5. Juli 1935)

Mitteilung aus dem Chemischen Institut für Technologie der Heilmittel der Universität Poznań (Posen).

T. Ślebodziński: Über den Austauch eines Halogenatoms des aromatischen Kerns gegen die Nitrilgruppe unter dem Einfluß von Nickelcyanür 115

Karl Stephan-Berlin: Über Deutsches Balsamterpentinöl . 123

Mitteilungen aus dem Institut für technische Chemie der Kaiserlich-Japanischen Universität in Kioto.

Karl Lauer: Konstitution und Reaktionsfähigkeit. XII. Mitteilung: Die Nitrierung und Sulfurierung aromatischer Verbindungen 127

Karl Lauer und Ryohei Oda: Konstitution und Reaktionsfähigkeit. XIII. Mitteilung: Über die Sulfurierung des Toluols und die dirigierende Wirkung der Methylgruppe 139

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.

P. Pfeiffer, K. Schwenzer und K. Kumetat: Isomerie bei halochromen Verbindungen. (3. Mitteilung) . . 143

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.
K. v. Auwers und R. Hügel: Über gechlorte Benzalacetophenone und Hydrindone 157

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Freiburg i. Br.
Kurt Feuerstein: Synthese von Dioxyzimtaldehyden 174

Heft 7—9

(12. August 1935)

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.
K. v. Auwers und R. Hügel: Über gechlorte Zimtaldoxime und Zimtsäurenitrile 179

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.
W. Dilthey, I. ter Horst und W. Schommer: Tieffarbige aromatische Fünfringketone. (Heteropolare, XXVII) 189

Walter Knapp-Wien: Bemerkung zur Arbeit „Die Konstitution der Phenylbenzoxanthenole und des β-Benzoxanthons von W. Dilthey, Ferd. Quint und F. Dahm 210

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Jena.
Herman Decker und Werner Petsch: Biacridyl und die sich von ihm ableitenden Radikale und Leuchtsalze, die Luzigenine 211

Mitteilungen aus der Chemischen Abteilung des Deutschen Hygienischen Instituts, Prag.
Hanns John und Ernst Pietsch: Chinolinderivate, XLVI. Synthese der 2-Cyclohexyl-chinolin-4-carbonsäuren 236
Hanns John und Ernst Pietsch: Chinolinderivate, XLVII. 2-Phenyl-2′-amino-chinolin und 2-Phenyl-3′-amino-chinolin. 243

Mitteilung aus dem Laboratorium der Firma Haarmann und Reimer, Chemische Fabrik zu Holzminden G. m. b. H.
Hans Köster: Über die Konstitution der Methyljonone 249

Mitteilung aus der Chemischen Abteilung des Hygienischen Institutes, Prag.
Hanns John und Paul Beetz: Zur Kenntnis des Carvacrols, III 253

Heft 10—12

(10. September 1935)

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.

K. v. Auwers und Th. Breyhan: Weitere Beobachtungen über Alkylierung und Acylierung von Pyrazolen 259

Mitteilung aus dem wissenschaftlichen chemisch-pharmazeutischen Forschungsinstitut in Moskau.

A. J. Jakubowitsch und E. Worobjowa: Über einige Derivate des Phenanthrenchinons 281

Mitteilung aus dem Organ. und Pharmazeut.-Chem. Institut der Kgl. Ungar. Franz Josef-Universität Szeged (Ungarn).

V. Bruckner und A. Krámli: Über die Verwendung der Pseudo-nitrosite propenylhaltiger Phenol-äther zur Synthese von α-arylierten β-Hydroxylamino- und β-Amino-propanolen. Neue Beiträge zur Kenntnis der Acylwanderungen. II. Mitteilung: Isoeugenolderivate 287

Mitteilung aus dem anorgan. und elektrochem. Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.

A. Benrath, P. Hartung und M. Wilden: Über die Anwendung der Auftau-Schmelzmethode auf anorganische binäre Systeme. Mit 20 Figuren . . . 298

Mitteilung aus dem Institut für technische Chemie der Kaiserlich-Japanischen Universität in Kioto.

Karl Lauer und Masao Horio: Zur Kenntnis der Kondensation von Chinaldin-jodäthylat mit Formaldehyd. Mit 22 Figuren 305

Mitteilung aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München.

G. Rohde: Über die Einwirkung von Ammoniak auf das Fluoran des 1,3,5-Phenylmethylpyrazolons. Nach Versuchen von Schülern und eigenen Beobachtungen 325

Mitteilung aus der Chemischen Abteilung des Deutschen Hygienischen Institutes, Prag.

Hanns John und Paul Beetz: Zur Kenntnis des Carvacrols, IV. Acyl-methyl-isopropyl-phenole 342

Berichtigungen 346

LIBRARY

NEUE FOLGE · BAND 143 · HEFT 1–4

JOURNAL

für

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
H. MEERWEIN, P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
Prof. Dr. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH
SALOMONSTRASSE 18b

Ausgegeben am 25. Mai 1935

Inhalt

Seite

Professor Dr. Heinrich Biltz zu seinem 70. Geburtstage 1

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau

K. H. Slotta und E. Blanke: Zur Methodik der Mikrohydrierung. Mit 5 Figuren 3

Mitteilung aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

Günther Schiemann: Über Fluorphenole. 20. Mitteilung über aromatische Fluorverbindungen. Mitbearbeitet von Wolfgang Winkelmüller, Erwin Baesler und Eduard Ley 18

Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Biochemie in Berlin-Dahlem

Maria Kobel und Carl Neuberg: Über Vorkommen von Saponinen im Tabak und über einen Begleitstoff 29

Mitteilung aus dem Hauptlaboratorium der Borsig- und Kokswerke G. m. b. H., Borsigwerk O/S.

P. Damm: Über die Entstehung und Zusammensetzung des Steinkohlenteers 42

Mitteilung aus dem Hauptlaboratorium der I. G. Farbenindustrie A.-G. Ludwigshafen a. Rh.

Hans Kraikalla und Bernd Eistert: Untersuchungen über Zusammenhänge zwischen der Konstitution und der Substantivität baumwoll-affiner „Naphthole" 50

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität zu Breslau

Ernst Koenigs und Maria v. Loesch: Über 4-Hydrazino-chinaldine 59

Julius Meyer und Herbert Meißner: Zur Kenntnis der Titanalaune 70

Mitteilung aus dem Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Danzig

Li Klemm und Wilhelm Klemm: Magnetochemische Untersuchungen, XIV. Das magnetische Verhalten einiger Schwermetallverbindungen des Phthalocyanins 82

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität zu Breslau

Karl Hoehne: Über einige neue Tri-äthylendiamin-kobaltisalze mit gemischtem Anion 90

Werner Hiltner und Luzia Seidel: Die quantitative Analyse von Neusilber, Nickelin, Konstantan und ähnlichen Legierungen unter besonderer Berücksichtigung potentiometrischer Verfahren 94

Werner Grundmann und Ruth Hellmich: Über die potentiometrische Bestimmung der Unterphosphorsäure in Gegenwart von Phosphorsäure und phosphoriger Säure. Mit 3 Figuren . . . 100

Mitteilung aus dem Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Danzig

Wilhelm Klemm: Molekularrefraktion, Molekularvolumen und Siedepunkt bei Molekülgittern. Mit 5 Figuren 106

Journal für praktische Chemie

N. F. Band 143, Heft 1—4 25. Mai 1935

PROFESSOR DR. HEINRICH BILTZ

dem hervorragenden Lehrer und Forscher

auf dem Gebiete der Chemie

zu seinem 70. Geburtstage

am 26. Mai 1935

gewidmet von ehemaligen Schülern,

Mitarbeitern und Freunden

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau

Zur Methodik der Mikrohydrierung

Von **K. H. Slotta** und **E. Blanke**

Mit 5 Figuren

(Eingegangen am 3. April 1935)

Vor 10 Jahren hat der eine von uns zum 60. Geburtstag von H. Biltz in dieser Zeitschrift eine kurze Abhandlung „Über die Oxydation der Harnsäure-glykole“[1]) veröffentlicht und der Verdienste gedacht, die H. Biltz sich um den Ausbau der Harnsäurechemie erworben hat. Mit gleichbleibender Schaffensfreude hat H. Biltz seitdem auch Arbeiten angeregt, gefördert und unterstützt, die auf ganz anderem Gebiete lagen. Im alten Breslauer Institute, das seit den Zeiten A. Ladenburgs baulich nicht mehr verändert wurde und dessen Etat nur knapp für Unterrichtszwecke ausreicht, wurden moderne Untersuchungen überhaupt nur durch ihn ermöglicht. H. Biltz hat uns mit seiner ganzen Zähigkeit stets darin geholfen, von wissenschaftlichen Gesellschaften und aus der Industrie die experimentellen Hilfsmittel zu erhalten, die für die Arbeit nun eben unbedingt nötig sind; vor allem aber hat er mit gleichbleibendem Verständnis und strengster Kritik alle unsere Untersuchungen verfolgt. Wir danken ihm heute dafür, der jetzt nur nach dem Kalender 70 Jahre alt wird; wir verehren ihn als Persönlichkeit, weil wir ihn in menschlichen wie wissenschaftlichen Dingen immer als einen Mann kennenlernten, der sehr schwer zu überzeugen, aber dann auch durch nichts von dem für richtig Erkannten abzubringen war; wir wünschen ihm, daß er noch viele Früchte, zu denen er den Samen gelegt hat, reifen sehen

[1]) K. H. Slotta, dies. Journ. [2] **110**, 264 (1925).

möge; wir freuen uns, ihm im folgenden heute unsere Erfahrungen mit einer Methodik der Mikrohydrierung darlegen zu können, die es uns gestattet, mit 1—3 mg Substanz die Anzahl der Doppelbindungen genau festzustellen.

Unsere Methode der Mikrohydrierung schließt sich aufs engste an die von J. H. C. Smith beschriebenen Versuche[2]) an, die, soweit uns bekannt, bisher nicht weiter erprobt und angewandt worden sind. Sie erscheint uns nach einigen Veränderungen, die wir im Laufe der letzten 2 Jahre vorgenommen haben, durchaus geeignet, eine allgemeine Anwendung zu finden, so daß wir unsere speziellen Erfahrungen mit dem Verfahren an Hand einer genauen Skizze des Apparates in der von uns jetzt benutzten Form, einer Tabelle und einiger Kurven kurz mitteilen wollen.

Eine Übersicht über andere Verfahren der Mikrohydrierung zu geben, erübrigt sich, vor allem da wir in dieser Beziehung auf eine vor Jahresfrist erschienene Arbeit verweisen können, in der weiterhin eine Differentialmethode der Mikrohydrierung beschrieben wurde, bei der die Druckänderung gemessen wird[3]). Mit diesem manometrischen Verfahren erreicht man, ebenso wie bei dem hier beschriebenen, eine Genauigkeit von $\pm 0{,}5\,\%$; wir halten aber das Arbeiten nach der zu beschreibenden volumetrischen Methode, bei der der Druck konstant gehalten wird und das Volumen des verbrauchten Wasserstoffs ermittelt wird, für einfacher.

Der allgemeinen Einführung des ganz vorzüglichen amerikanischen Verfahrens zur Mikrohydrierung hat bisher sicher auch ein ebenso begreifliches wie bedauerliches Mißgeschick im Wege gestanden: in seiner ersten Veröffentlichung[2]) hatte J. H. C. Smith die Zahl der Doppelbindungen im Carotin zu 10 angegeben, während andere früher und später[4]) sie zu 11 ermittelten. Nun ist es aber eine von allen Seiten[2,3,4]) gleichmäßig bestätigte Erfahrung, daß Carotin mitunter nur wenig mehr als 10 Mol. Wasserstoff aufnimmt. Wir haben das auch

---

[2]) J. H. C. Smith, Journ. Biol. Chemistry **96**, 35 (1932).

[3]) R. Kuhn u. E. F. Möller, Angew. Chem. **47**, 145 (1934).

[4]) L. Zechmeister, L. v. Cholnoky u. V. Vrabély, Ber. **61**, 566 (1928); **66**, 123 (1933).

gefunden, und es ist sowohl uns (vgl. unten) wie J. H. C. Smith[5]) gelungen, in Mischungen von Essigsäure mit Kohlenwasserstoffen (Methylcyclohexan oder Menthan) unter bestimmten Bedingungen die Aufnahme von 11 Mol. Wasserstoff zu erzwingen. Diese Schwierigkeit bei der Hydrierung des Carotins, die naturgemäß auch bei anderen Verfahren auftritt, ist also in keiner Weise ein Grund gegen die Anwendung dieser einfachsten und daher sehr genauen Methodik für Mikrohydrierungen.

Apparatur

Die Apparatur, in der von uns nach mancherlei Abänderungen benutzten Form (vgl. Fig. 1) besteht aus einer Wasserstoffbombe[6]), 2 Spiralwaschflaschen, der Schalttafel (*A*), der Glasspirale (*B*), den Hydrierungskölbchen mit Manometer (*C*) und der Schüttelmaschine (*D*).

Auf der Vorderseite der Schalttafel (*A*) befindet sich das an den oberen Enden zum Auffangen von Quecksilber kugelförmig erweiterte und am freien Ende mit einer Glashaube versehene Quecksilbermanometer (*1*). Weiterhin sind 2 Meßbüretten vorhanden: die kleinere (*2*) faßt 3 ccm und ist in Hundertstel-Kubikzentimeter eingeteilt, so daß $^1/_{1000}$ ccm geschätzt werden kann; die größere (*4*) fast 20 ccm und ist in Zehntel-Kubikzentimeter geteilt. Infolge dieser Anordnung ist es möglich, in der gleichen Apparatur nicht nur die Hydrierung von 1—3 mg Substanz, sondern auch von größeren Mengen vorzunehmen; so kann z. B. eine Doppelbindung in ungefähr 300 mg Substanz vom Molekelgewicht etwa 380 quantitativ abgesättigt werden. Solche Mengen sind aber auch für präparatives Arbeiten auf dem Gebiete der Hormone und Vitamine zunächst allermeistens vollständig ausreichend. Die Büretten sind durch Vakuumschläuche mit ihren quecksilbergefüllten, an Messingstangen verschiebbar befestigten Nivelliergefäßen (*3* und *5*) verbunden. Auf der Rückseite befindet sich ein 1,5 m hohes

[5]) J. H. C. Smith, Journ. Biol. Chemistry **102**, 157 (1933); Chem. Zentralbl. **1934**, I, 2139.

[6]) Wir verwandten einen in Weissig bei Großenhain elektrolytisch dargestellten Wasserstoff vom Reinheitsgrade 99,8%, für dessen Überlassung wir der Chemischen Fabrik von Heyden, Radebeul, unseren besten Dank aussprechen.

Gasableitungsrohr(*6*), um Wasserstoff gefahrlos ableiten zu können. Durch die Glashähne *a*—*h* können die Apparatur sowie einzelne ihrer Teile abgeschlossen werden.

Durch eine Glasspirale (*B*) von 8 cm Durchmesser ist die Schalttafel (*A*) mit den Hydrierkölbchen (*C*) verbunden. Die Spirale mit dem anschließenden, 1 mm weiten Glasrohr (7) gestattet, die Reaktionsgefäße mit 22 cm Weite zu schütteln.

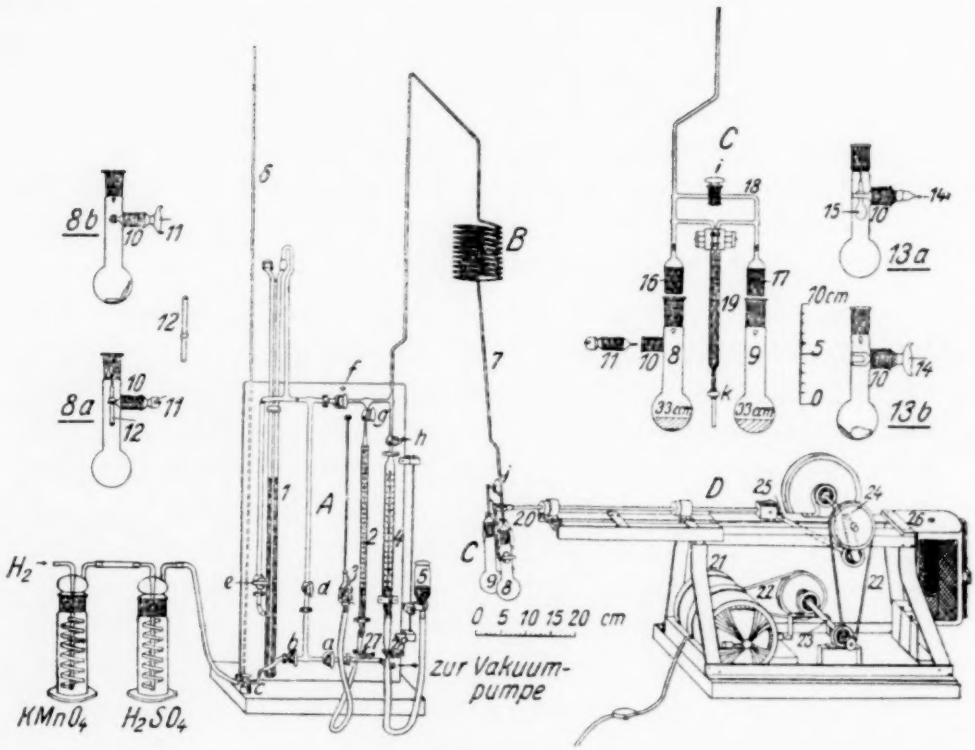


Fig. 1

Das System der Hydrierungskölbchen (*C*) (vgl. auch Teilzeichnungen in doppeltem Maßstabe) besteht aus dem Reaktionskolben (*8*) und seinem Kompensationskolben (*9*) mit je 50 ccm Fassungsraum, von dem die untere Kugel 33 ccm ausmacht. Seitlich am Reaktionskolben (*8*) befindet sich ein Schliff[7]) (*10*), an dessen Drehstöpsel (*11*) ein Glasring angeschmolzen ist, auf welchem das mit einem Wulst versehene

[7]) Bei der Aufstellung der Apparatur half Herr Dr. H. Ruschig, auf den vor allem auch die Konstruktion der Zertrümmerungsvorrichtung (*10* u. *11*) zurückgeht; wir danken ihm auch an dieser Stelle bestens.

Mikroröhrchen von der Wandstärke 0,4 mm (*12*) sitzt, das die Einwaage der Substanz enthält (vgl. hierzu Teilzeichnungen *8a* und *8b*). Für größere Substanzmengen ist an dem Drehstöpsel (*14*) eine Gabel aus Glas angeschmolzen, die zwischen Wulst und Kugel des Einwägeröhrchens (*15*) eingeschoben wird (vgl. Teilzeichnungen *13a* und *13b*).

Untereinander sind die beiden Kölbchen (*8* und *9*) durch ein Verbindungsrohr (*18*) mit Hahn (*i*) sowie einem graduierten Manometer (*19*) verbunden. Das Manometer (*19*) ist mit n-Butylphthalat[8]) gefüllt und mit Quecksilber gegen den Einfüllhahn (*k*) gedichtet. Das Manometer ist beweglich an der Stoßstange (*20*) der Schüttelmaschine befestigt[9]).

Die kleine, aber für die Dauerbeanspruchung sehr solid gebaute Schüttelmaschine (*D*) besteht aus einem 0,5 PS-Motor (*21*), der mittels Gummiriemen (*22*) über die Laufwelle (*23*) die Kurbel (*24*) mit den Pleuelstangen (*25*) bewegt. Letztere führen die mit Staufferfett gut geschmierte Stoßstange (*20*) geradlinig in zwei Buchsen hin und her. Durch einen seitlich angebrachten Widerstand (*26*) ist der Gang des Motors regulierbar.

Zur Prüfung auf Dichtigkeit wird die Apparatur im Leerversuch ohne Lösungsmittel mit der Ölpumpe auf 2 mm Druck evakuiert, wobei die Hähne *a*, *d*, *f*, *g*, *h* und *i* offen und die Verbindungsschläuche durch Schraubenklammern (*27* und *28*) abgeklemmt sind. Läßt das Vakuum nach Schließen des Hahnes (*a*) binnen 48 Stunden nicht nach, so ist die Apparatur dicht, andernfalls müssen die einzelnen Teile besonders auf Dichtigkeit geprüft werden, indem man nacheinander die Hähne *d*, *f*, *g*, *h* und *i* schließt. Zum Einfetten der Hähne wurde nach vielem Probieren Ramsayfett, für die Schliffe (*11*, *16* und *17*) der Hydrierungskölbchen das schon von anderer Seite[3]) empfohlene Apiezonfett[10]) als geeignet befunden.

---

[8]) Für die Überlassung dieser Substanz sind wir der I. G. Farbenindustrie dankbar.

[9]) Sämtliche Glasteile der Apparatur liefert die Firma G. Bechmann, Breslau.

[10]) Apiezon-Fett, Sorte N, wird durch E. Leybolds Nachf. A.-G. Köln, vertrieben.

Hydrierung

Während durch die Waschflaschen über den Dreiweghahn (*c*) zum Gasableitungsrohr (*6*) ein langsamer Wasserstoffstrom geleitet wird, wägt man in ein Mikroröhrchen (*12* bzw. *15*) mittels Einfüllrohr und Durchstoßstäbchen die Substanz ein, ohne die Glaswandung zu verunreinigen. Das Ende des Röhrchens wird zur offenen Capillare ausgezogen, damit keine Substanz beim Evakuieren mitgerissen und keine Flüssigkeit hineingelangen kann. Die Schliffe (*11* bzw. *14*, *16* u. *17*) werden gefettet und der Katalysator in den Reaktionskolben (*8*) eingewogen. Das Lösungsmittel wird zuerst in den Kompensationskolben (*9*) eingefüllt, der bei offenem Hahn (*i*) auf den Schliff (*17*) geschoben und mit Drahtspiralen daran befestigt wird. Dann wird die gleiche Menge Lösungsmittel auch in den Reaktionskolben (*8*) gefüllt, der Drehstöpsel (*11*) eingesetzt und mit Gummiband befestigt. Darauf wird das Mikroröhrchen (*12*), das zweckmäßig unter und über dem Wulst angeritzt wird, auf den Ring gesetzt (vgl. *8a*) und der Kolben am Schliff (*16*) befestigt. Bei Halbmikrohydrierungen wird das Wägeröhrchen (*15*) wie oben angegeben, eingeführt.

Nun beginnt man durch Einschalten des Motors (*21*) mit dem Schütteln. Man evakuiert bei geschlossenen Schraubenklammern (*27* und *28*) und geschlossenen Hähnen (*b*, *c*, *e*, *k*) und bei offenen Hähnen (*d*, *f*, *g*, *h*, *i*) durch Hahn (*a*) die Apparatur. Dann wird Hahn (*a*) geschlossen und durch Öffnen des Hahnes (*b*) und Drehen des Dreiweghahnes (*c*) Wasserstoff zugelassen, bis das Quecksilbermanometer (*1*) einen leichten Überdruck zeigt. Dieses Evakuieren und Füllen mit Wasserstoff wird ungefähr 8-mal wiederholt. Beim letzten Einlassen läßt man den Überdruck auf 50—70 mm Quecksilbersäule steigen, um bei diesem Druck den Katalysator *1* bis 2 Stunden je nach dessen Art und Menge zu sättigen. Durch kurzes Öffnen des Hahnes (*e*) läßt man den Überdruck heraus, öffnet die Schraubenklammern (*27* und *28*) und liest den Stand des Barometers und des in Zehntel-Grad geteilten Thermometers ab.

Zur Mikrohydrierung werden jetzt die Hähne (*d*, *f*, *h*, *i*) geschlossen, so daß allein Hahn (*g*) offen ist. Den Glashahn (*i*) befestigt man vorteilhaft noch mit einem Gummiband, um einer Lockerung vorzubeugen. Der Druck im Kompensationskolben (*9*)

ist und bleibt nun so groß, wie er bei der in diesem Augenblick herrschenden Zimmertemperatur in der Atmosphäre war; jeder folgende Ausgleich des Manometers (*19*) geschieht gegen den in diesem Kolben (*9*) jetzt herrschenden Druck. Man darf also nicht etwa den Hahn (*i*) während der Messung öffnen, und man muß auf möglichst konstante Zimmertemperatur halten.

Sind Lösungsmittel und Katalysator noch nicht gesättigt, so steigt das n-Butylphthalat im Manometer (*19*) nach der Seite des Kolbens (*8*). Der entstehende Unterdruck wird durch Heben des Nivellierkolbens (*3*) ausgeglichen, nicht etwa durch Öffnen des Hahnes (*i*). Wenn ungefähr 30 Minuten lang kein Wasserstoff mehr absorbiert worden ist, wird das Schütteln kurze Zeit unterbrochen, die Bürette (*2*) abgelesen und durch Drehen des Hahnes (*10*) das Einwägeröhrchen (*12*) zerbrochen (vgl. *8a* und *8b*, bzw. *13a* und *13b*).

Nach der Schnelligkeit des Wasserstoffverbrauches, die man am Steigen der Flüssigkeit im linken Schenkel des Manometers (*19*) beurteilen kann, wird durch Heben des Niveliergefäßes der Unterdruck in Zeitabständen von 1—30 Minuten ausgeglichen, und jedesmal Volumen, Zeit und Temperatur notiert. Die Menge des absorbierten Wasserstoffes ergibt sich aus der Verminderung des Quecksilbervolumens in der Bürette (*2*), die notwendig ist, um das Niveau in beiden Schenkeln des Manometers (*19*) auf Gleichheit einzustellen. Die Hydrierung ist beendet, wenn längere Zeit keinerlei Differenz im Manometer (*19*) beobachtet wurde. Zu beachten ist, daß am Anfang und Ende der Hydrierung die Temperatur auf $^1/_{10}{}^0$ übereinstimmt. Nach beendeter Hydrierung evakuiert man die Apparatur in der beschriebenen Weise und läßt durch Hahn (*e*) Luft einströmen.

Zur Halbmikrohydrierung benutzt man die größere Bürette (*4*) bei geschlossenem Hahn (*g*) und geöffnetem Hahn (*h*); im übrigen wird genau so wie oben verfahren. Es ist auch möglich, beide Büretten gemeinsam zu benutzen.

Katalysatoren und Lösungsmittel

Da Beschaffenheit von Katalysator und Lösungsmittel von entscheidender Bedeutung ist, geben wir die Herstellung unserer Katalysatoren im folgenden an:

Platinoxyd[11]) wurde selbst bereitet: die Mischung von 3,5 g Platinchlorwasserstoffsäure in 10 ccm Wasser und 35 g Natriumnitrat wird unter Rühren eingedampft und dann innerhalb 4 Minuten auf 350—370° erhitzt. Um das Überschäumen dabei zu verhindern, wird eine zweite Bunsenbrennerflamme von oben auf das Reaktionsgemisch gerichtet. Nach 15 Minuten bei ungefähr 400° hat die Gasentwicklung nachgelassen und nach 20 Minuten sollte die Temp. 500—550° betragen. Die starke Stickoxydentwicklung hat praktisch aufgehört und eine milde Gasentwicklung tritt ein. Die Temperatur wird 30 Minuten auf dieser Höhe gehalten, die dann abgekühlte Masse wird mit 50 ccm Wasser behandelt. Der dunkelbraune Niederschlag von Platinoxyd setzt sich am Boden fest. Er wird durch 1- oder 2-maliges Dekantieren und dann auf einem gehärteten Filter so lange gewaschen, bis er praktisch frei von Nitraten ist. Nach gutem Trocknen ist er gebrauchsfertig.

Platinmohr und Palladiumschwarz[12]) wurden durch Reduktion einer Platinchlorid- bzw. Palladiumchlorürlösung mit Formaldehyd erhalten.

Schließlich wurde noch Kieselsäure-gel mit 17% Platingehalt als Trägerkatalysator[13]) benutzt.

Als Lösungsmittel verwandten wir Eisessig (Merck, Katalog-Nr. 60) sowie Methyl-cyclohexan (Deutsche Hydrierwerke A.-G. Rodleben) und Isobutylalkohol (Schering-Kahlbaum) ohne Vorbehandlung. Isoamyläther[14]) wurde über Natrium destilliert.

In Eisessig schwer lösliche Verbindungen wurden in Gemischen von Eisessig und Methylcyclohexan mit gutem Erfolge hydriert.

Berechnung

Aus der verbrauchten Kubikzentimeteranzahl Wasserstoff v bei p mm Druck und t^0 C läßt sich die Anzahl der Mole Wasserstoff, die für die Hydrierung der eingewogenen Sub-

[11]) Näheres vgl. R. Adams, V. Voorhees u. R. L. Shriner, Org.-Synth. J. Wiley and Sons, New York 8, 92 (1928).

[12]) R. Willstätter u. E. Waldschmidt-Leitz, Ber. 54, 122, 123 (1921).

[13]) Platinkontakt Nr. 17 der Membranfilter G. m. b. H. Abt. B, Göttingen.

[14]) P. Schorigin u. J. Makaroff-Semljanski, Ber. 65, 1293 (1932).

stanzmenge gebraucht worden sind, berechnen. Nach der Zustandsgleichung der Gase $\frac{v_0 \cdot p_0}{T_0} = \frac{v \cdot p}{T}$ ist das auf Normalbedingungen reduzierte Volumen des verbrauchten Wasserstoffs:

$$v_0 = \frac{v \cdot p \cdot T_0}{p_0 \cdot T} = \frac{v \cdot p \cdot 273{,}2}{760 \cdot (273{,}2 + t)} \text{ ccm}.$$

Da 1 Mol. Wasserstoff unter Normalbedingungen den Raum von 22412 ccm einnimmt, muß man diese Zahl durch 22412 dividieren, um die Anzahl der verbrauchten Mole Wasserstoff unter Normalbedingungen zu erhalten.

$\frac{v_0}{22412} = \frac{v \cdot p \cdot 273{,}2}{22412 \cdot 760 \cdot (273{,}2 + t)}$ Mole Wasserstoff sind also verbraucht worden, um die Einwaage von E g Substanz vom Molekelgewicht M, also E/M-Mole Substanz zu hydrieren. Wenn aber $\frac{E}{M}$ Mole Substanz $\frac{v_0}{22412} = \frac{v \cdot p \cdot 273{,}2}{22412 \cdot 760 \cdot (273{,}2 + t)}$ Mole Wasserstoff aufnehmen, so nimmt 1 Mol. der zu hydrierenden Substanz:

$$\frac{M \cdot v_0}{E \cdot 22412} = \frac{M \cdot v \cdot p \cdot 273{,}2}{E \cdot 22412 \cdot 760 \cdot (273{,}2 + t)} \text{ Mole Wasserstoff}$$

auf; d. h.: die Anzahl Mole Wasserstoff, die 1 Mol. Substanz aufgenommen hat und die wir mit „x" bezeichnen wollen, ist:

$$(1) \qquad x = \frac{M \cdot v \cdot p \cdot 1{,}604 \cdot 10^{-5}}{E \cdot (273{,}2 + t)}.$$

Benutzt man die Gasreduktionstabelle von Küster zur Umrechnung der Gasvolumina auf 0° und 760 mm Druck, so ergibt sich folgendes: die dort abzulesende Zahl bedeutet den Logarithmus eines Faktors f, mit dem das in Kubikzentimetern abgelesene Gasvolumen v (bei t^0 C und p mm-Druck) multipliziert das Gewicht einer gleich großen Gasmenge Stickstoff in Milligramm ergibt. Da 1,2505 mg Stickstoff, auf den sich diese Tabelle bezieht, bei Normalbedingungen den Raum von 1 ccm einnehmen, so muß der Wert $v.f$ noch durch 1,2505 dividiert werden, wenn man das jetzt auf Normalbedingungen reduzierte Gasvolumen v_0 in Kubikzentimetern zu erhalten wünscht. Für annähernd ideale Gase, also auch für Wasserstoff ist:

$$v_0 = \frac{v.f}{1{,}2505} \text{ ccm}.$$

Wir errechneten oben, daß 1 Mol. der zu hydrierenden Substanz $\frac{M.v_0}{E.22412}$ Mole Wasserstoff aufgenommen hat; setzt man den

für v_0 abgeleiteten Wert ein, so ergibt sich:

$$(2) \qquad x = \frac{M.v.f}{E.22412.1{,}2505} = \frac{M.v.f.3{,}5682.10^{-5}}{E}.$$

Als Beispiel sei die Hydrierung des Naphthalins angeführt:

$E = 2{,}247$ mg; $M = 128{,}06$; $v = 2{,}140$ ccm; $p = 748{,}2$ mm; $t = 25{,}0^0$ C.

Nach Gl. (1) ergibt sich:

$$x = \frac{128{,}6.2{,}140.748{,}2.1{,}604.10^{-5}}{2{,}247.10^{-3}.298{,}2},$$

woraus sich die Anzahl der Doppelbindungen zu 4,91 statt 5,00 errechnet.

Nach Gl. (2) ergibt sich [$\log(f) = 0{,}05217$]:

$$x = \frac{128{,}6.2{,}140.1{,}128.3{,}5682.10^{-5}}{2{,}247.10^{-3}},$$

Tabelle

E = mg Einwaage; K = mg Katalysator; L = 5 ccm Lösungsmittel; Eg = Eisessig; zeit in Minuten; p = Barometerstand; t = Temperatur in ° C; v = verbrauchte ccm

Nr.	Substanz	Formel	Mol.-Gew.	E
1	Crotonsäure	$CH_3—CH=CH—COOH$	86,048	4,526
2	desgl.	$CH_3—CH=CH—COOH$	86,048	5,572
3	desgl.	$CH_3—CH=CH—COOH$	86,048	49,878
4	α-Cholesterin	$C_{27}H_{46}O$	386,37	5,658
5	Coprostenon	$C_{27}H_{44}O$	384,35	58,870
6	desgl.	$C_{27}H_{44}O$	384,35	131,71
7	Naphthalin	$C_{10}H_8$	128,06	1,886
8	desgl.	$C_{10}H_8$	128,06	2,247
9	desgl.	$C_{10}H_8$	128,06	1,964
10	β-Methylnaphthalin	$C_{11}H_{10}$	142,08	2,276
11	desgl.	$C_{11}H_{10}$	142,08	2,591
12	Reten	$C_{18}H_{18}$	234,14	2,239
13	Triphenylmethan	$C_{19}H_{16}$	244,13	1,555
14	Methyl-β-naphthylketon	$C_{10}H_7—CO—CH_3$	170,08	2,101
15	desgl.	$C_{10}H_7—CO—CH_3$	170,08	1,861
16	desgl.	$C_{10}H_7—CO—CH_3$	170,08	2,320
17	desgl.	$C_{10}H_7—CO—CH_3$	170,08	2,149
18	Carotin[16])	$C_{40}H_{56}$	536,45	4,100
19	β-Carotin[15])	$C_{40}H_{56}$	536,45	2,936
20	desgl.	$C_{40}H_{56}$	536,45	2,983
21	4-(4'-Nitrophenoxy)-benzaldehyd	$NO_2–C_6H_4–O–C_6H_4–CHO$	243,08	1,882
22	desgl.	$NO_2–C_6H_4–O–C_6H_4–CHO$	243,08	5,791
23	desgl.	$NO_2–C_6H_4–O–C_6H_4–CHO$	243,08	4,612

woraus sich auch die Anzahl der Doppelbindungen zu 4,91 statt der geforderten 5,00 errechnet.

Ergebnisse

Bekanntlich ist der Verlauf der katalytischen Hydrierung weit mehr als andere Reaktionen von der Innehaltung bestimmter physikalischer und chemischer Bedingungen abhängig: Temperatur, Lösungsmittel und Art und Menge des Katalysators spielen eine ausschlaggebende Rolle. Wir sahen von wesentlichen Änderungen der Temperatur ab, wechselten aber bei den einzelnen Testsubstanzen Lösungsmittel und Katalysator systematisch. In Tabellenform seien nur wenige, besonders lehrreiche Beispiele aus einer sehr großen Anzahl von Versuchen hier angeführt. Ebenso sollen nur einige besonders charakteristische Kurvenbilder zeigen, welche Bedeutung die graphische Darstellung der erhaltenen Werte besitzen kann.

Tabelle

Mh = Methylcyclohexan; *I* = Isobutylalkohol; *Ä* = Isoamyläther; *Z* = Hydrierungs-Wasserstoff; *x* = Anzahl Mole Wasserstoff, die 1 Mol. Substanz aufgenommen hat

K	*L*	*Z*	*p*	*t*	*v*	*x* gef.	*x* ber.
PtO_2 = 2,8	*Eg*	4	753	23	1,30	1,01	1
PtO_2 = 3,0	*Eg*	31	749,2	23,3	1,600	1,00	1
PtO_2 = 6,2	*Eg*	10	748,6	24,8	14,40	1,00	1
PtO_2 = 8,6	*Eg*	85	751,8	22	0,356	0,99	1
Pd-mohr = 13,3	*Ä*	162	744,8	19,8	7,50	2,00	1+1
PtO_2 = 13,2	3 ccm *Mh* + 3 ccm *Eg*	129	743,9	21,5	16,42	1,94	1+1
PtO_2 = 0,9	*Eg*	270	752,2	23,8	0,00	—	5
PtO_2 = 9,5	*Eg*	36	748,2	25	2,140	4,91	5
PtO_2 = 14,55	*Eg*	25	759,2	23,6	1,890	5,06	5
PtO_2 = 10,0	*Eg*	57	751	25	1,963	4,95	5
PtO_2 = 18,3	*Eg*	20	748,5	24,8	2,270	5,01	5
PtO_2 = 22,0	*Eg*	538	743,3	21,7	1,624	6,87	7
PtO_2 = 20,6	*Eg*	80	757,4	20,6	1,380	8,96	9
PtO_2 = 19,8	*Eg*	270	751,4	24,5	2,145	7,03	5+1+1
PtO_2 = 15,91	*Mh* + *Eg* (3:2)	91	757,8	22,3	1,855	6,97	5+1+1
PtO_2 = 16,24	*I*	150	757,9	23,8	0,354	1.06	5+1+1
PtO_2 = 17,95	*M*	109	758,9	23,4	0,161	0,52	5+1+1
PtO_2 = 22,5	*Mh* + *Eg* (3:2)	210	751,1	20,8	1,982	10,63	11
PtO_2 = 18,3	*Mh* + *Eg* (3:2)	261	753,8	21,8	1,416	10,60	11
Pt. SiO_2. 17 = 25,0	*Mh* + *Eg* (1:1)	175	749,8	23,0	1,504	10,98	11
PtO_2 = 9,5	*Eg*	59	760,6	18,2	2,052	11,09	6+3+1+1
PtO_2 = 10,9	*I* + *Eg* (4:1)	133	746,0	21,9	2,404	4,09	6+3+1+1
Pd-mohr = 8,1	*I*	216	753,0	20,2	1,380	2,99	6+3+1+1

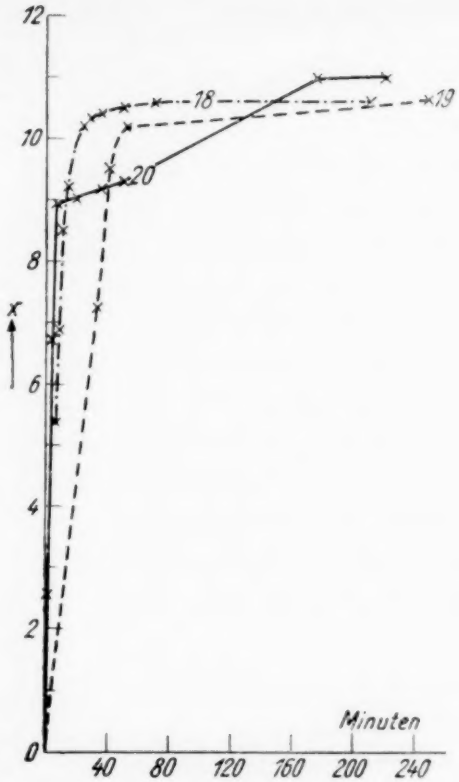


Fig. 2. Hydrierungskurven von Carotin

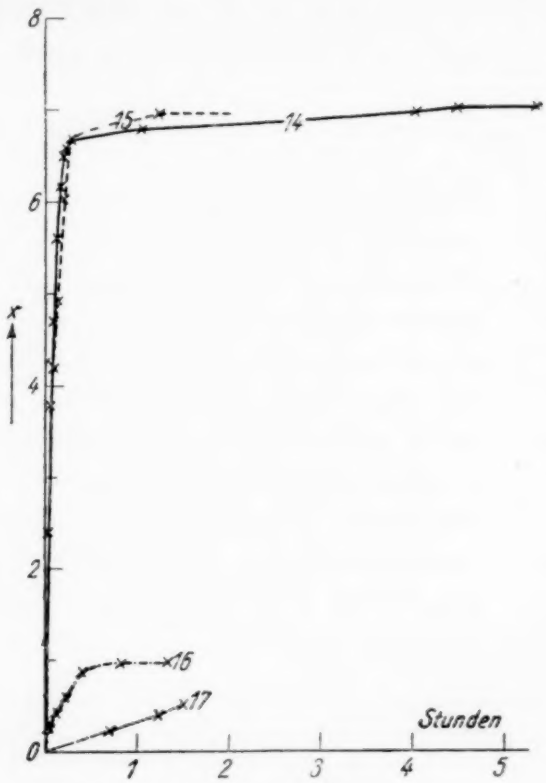


Fig. 3. Hydrierungskurven von Methyl-β-naphthylketon

Wie aus den Belegen 1—4, 6, 8—15, 20 und 21 hervorgeht, eignen sich zur Perhydrierung als Katalysatoren frisch dargestelltes Platinoxyd wie auch Pt.SiO_2-17-Katalysator[13]) und als Lösungsmittel Eisessig bzw. ein 50-prozent. Eisessig–Methylcyclohexangemisch besonders gut. Welcher von den beiden Katalysatoren vorzuziehen ist, kann man nicht vorausbestimmen. Dies zeigen die Hydrierungen von Carotin (Beispiele 18—20 d. Tab., Kurven Fig. 2), die gleichzeitig die Ergebnisse anderer Autoren[3]) bestätigen. In Gemischen von 3 Teilen Eisessig mit 2 Teilen Methylcyclohexan wurden bei β-Carotin[15]) (Kurve *19*) sowie bei einem Gemisch von α- und β-Carotin[16]) (Kurve *18*) nach etwa 4 Stunden keine genauen

[15]) Wir danken für die Überlassung des Präparates Herrn Prof. Dr. R. Kuhn, Heidelberg, bestens.

[16]) Das Gemisch von α- und β-Carotin, sowie β-Methylnaphthalin, Methyl-β-naphthylketon und Reten wurden von Hoffmann-La Roche bezogen.

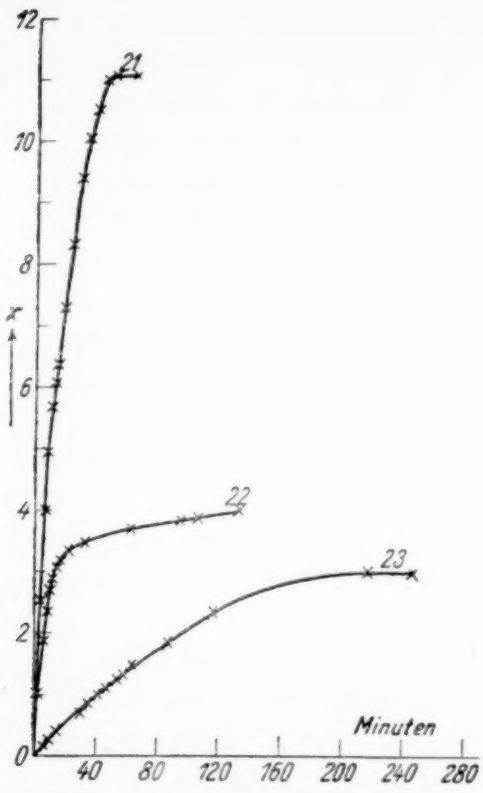


Fig. 4. Hydrierungskurven von 4-(4′-Nitrophenoxy)-benzaldehyd

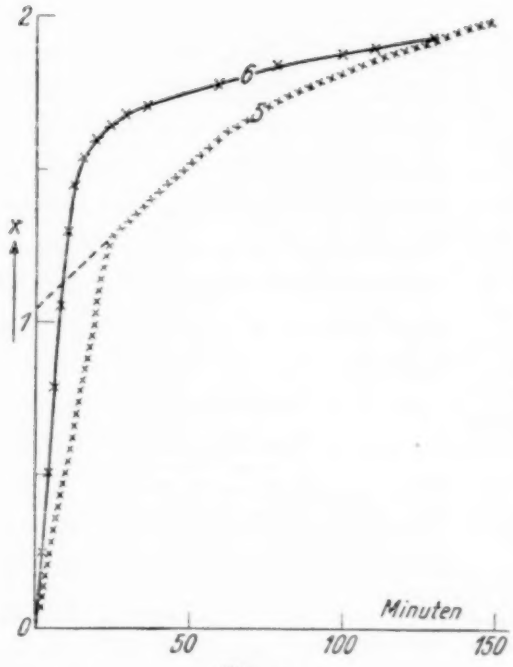


Fig. 5
Hydrierungskurven von Coprostenon

Endwerte erreicht. Erst als wir Pt.SiO_2-17-Katalysator anwandten, gelang es, 11 Mol. Wasserstoff anzulagern (Kurve *20*). Die größere Aktivität dieses Katalysators beruht sicher auf seiner feinen Verteilung im Lösungsmittel Eisessig–Methylcyclohexan; Platinoxyd ist viel kompakter und bleibt mehr am Boden liegen.

Auch über die zu verwendende Menge des Katalysators kann man keine Voraussagen machen. Als wir versuchten, 2 mg Naphthalin in 5 ccm Eisessig mit ungefähr 1 mg Platinoxyd (Beispiel 7 d. Tab.) zu hydrieren, war noch nach $4^1/_2$ Stunden keine Reaktion sichtbar, während mit der 10-fachen Menge Platinoxyd in einer reichlichen halben Stunde die Hydrierung beendet war (Beispiel 8 d. Tab.).

Besonders lehrreich waren uns die Diagrammaufnahmen der Hydrierung von Methyl-β-naphthylketon (Beispiel 14—17 d. Tab., Kurven Fig. 3) in bezug auf den großen Einfluß des Lösungsmittels. Wie ganz anders die Hydrierung verläuft,

wenn sie in wasserstoffionenhaltigen Lösungsmitteln vorgenommen wird, zeigt die Hydrierkurve *14*; hier wurde in Eisessig hydriert. Auch in einem Gemisch von Eisessig und Methylcyclohexan (Kurve *15*) wurde das Keton bis zum Kohlenwasserstoff reduziert. Das entspricht der Angabe[17]), daß Ketone, deren Oxogruppe in α-Stellung zu einem aromatischen Kern stehen, zum gesättigten Kohlenwasserstoff reduziert werden. Ein ionenarmes Lösungsmittel wie Isobutylalkohol setzt die Aktivität des Katalysators so weit herab, daß nur noch 1 Mol. Wasserstoff aufgenommen wird (Kurve *16*). In gar nicht dissoziierenden Flüssigkeiten wie Methylcyclohexan verläuft die Hydrierung so langsam, daß sie jede praktische Bedeutung verliert (Kurve *17*).

Der Einfluß der Konzentration ist bei den geringen Substanzmengen, die wir anwenden, nicht von erheblicher Bedeutung (vgl. Beispiel 2 und 3 d. Tab.). Selbstverständlich muß man immer darauf achten, daß die zu untersuchende Substanz in dem betreffenden Lösungsmittel vollkommen gelöst wird.

Als Beispiel dafür, wie man durch richtige Auswahl des Lösungsmittels und des Katalysators die Hydrierung in bestimmter Weise leiten kann, seien die Versuche mit 4-(4'-Nitrophenoxy)-benzaldehyd (Beispiele 21—23 d. Tab., Kurven Fig. 4) angeführt. In Eisessig mit Platinoxyd als Katalysator werden 11 Mole Wasserstoff aufgenommen (Kurve *21*). In Isobutylalkohol und Eisessig (4:1) mit Platinoxyd hört die Wasserstoffaufnahme nach 4 Mol. praktisch auf (Kurve *22*). Mit Palladiummohr in Isobutylalkohol werden nur 3 Mol. Wasserstoff aufgenommen (Kurve *23*).

Will man erkennen, ob die Geschwindigkeit, mit der die Doppelbindungen einer Substanz hydriert werden, wesentliche Unterschiede aufweisen, so verwendet man vorteilhaft einen weniger aktiven Katalysator und ein Lösungsmittel, das die Reaktion herabsetzt. Während man z. B. aus der Hydrierungskurve (6, Fig. 5) des Coprostenons mit Platinoxyd in Eisessig–Methylcyclohexan (1:1) kaum einen Unterschied in der Reaktionsfähigkeit der $>C=O$ und der $>C=C<$-Doppelbindung wird folgern können, zeigt die Diagrammaufnahme

[17]) F. Straus u. H. Grindel, Ann. Chem. 439, 276 (1924).

(5, Fig. 5) der Hydrierung dieser Substanz mit Palladiummohr in Isoamyläther deutlich einen Knick nach Aufnahme von 1,28 Mol. Wasserstoff. Ergänzt man die Kurve von dem Knickpunkt aus, wie es die gestrichelte Linie angibt, so schneidet diese Ergänzungslinie die Ordinate bei ungefähr 1 Mol. Neben der schnelleren Hydrierung der >C=C<-Doppelbindung läuft die langsamere der >C=O einher; es wird so verständlich, daß es bei der richtigen Wahl der Bedingungen[18]) gelingen muß, allein die >C=C<-Doppelbindung abzusättigen und zum Coprostanon zu kommen.

Weitere Beispiele der Mikro- und Halbmikrohydrierung nach dem hier geschilderten Verfahren haben wir schon im vorigen Jahr an anderer Stelle[19]) veröffentlicht; es wurde dabei gezeigt, welch großer Wert dieser Methodik bei der Konstitutionsaufklärung in der Hormonchemie zukommen kann.

Wir danken der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Bereitstellung von Apparaturen und Chemikalien und der I. G. Farbenindustrie für die Gewährung eines Stipendiums für den einen von uns (E. B.), das es ihm ermöglichte, an diesen Arbeiten tätigen Anteil zu nehmen.

---

[18]) H. Grasshoff, Ztschr. physiol. Chem. **223**, 251 (1934); L. Ruzicka, H. Brüngger, E. Eichenberger u. J. Meyer, Helv. chim. Acta **17**, 1414 (1934).

[19]) K. H. Slotta; H. Ruschig u. E. Blanke, Ber. **67**, 1947 (1934).

Mitteilung aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

Über Fluorphenole

20. Mitteilung über aromatische Fluorverbindungen[1])

Von **Günther Schiemann**

Mitbearbeitet von

Wolfgang Winkelmüller, Erwin Baesler und **Eduard Ley**

(Eingegangen am 28. März 1935)

Der Aufforderung, in diesem Hefte einen Beitrag aus unserem Forschungsgebiete zu liefern, wird um so lieber nachgekommen, als der Verfasser seinem Lehrer Heinrich Biltz besonderen Dank schuldet für die erste Einführung in die Chemie, für wohlmeinende Förderung während des Studiums, besonders für die lehrreiche Zusammenarbeit bei der Doktorarbeit, dann aber auch weiterhin für das stets rege und menschlich nahe Verständnis für die Wege und das Streben des Jüngeren. Es möge aus unserm Arbeitsgebiete einiges über fluorierte Phenole mitgeteilt werden; denn für unser Ziel, physiologische Eigenschaften und mögliche pharmazeutische oder andere Verwendungen von organischen Fluorverbindungen zu erforschen, verdienen gerade Oxyverbindungen wegen ihrer Wasserlöslichkeit besonderes Interesse.

Für die Darstellung von Fluorphenolen kommen zwei Wege in Betracht, erstens die Einführung einer OH-Gruppe in aromatische Fluorverbindungen, zweitens die Einführung von Fluor in Phenole oder ihre Äther. Der erste Weg beruht auf der Diazotierung von Fluoranilinen und Verkochung der erhaltenen Fluor-aryl-diazoniumsalzlösungen.

F. Swarts[2]) gelangte durch Diazotierung von m-Fluoranilin und Verkochung der Diazoniumsulfatlösung zu m-Fluorphenol, nachdem I. J. Rinkes mit dem gleichen Verfahren p-Fluorphenol darstellte, aber o-Fluor-

phenol nur in verschwindender Menge erhalten konnte[3]). Dieser Austausch der Aminogruppe von Fluoranilinen wurde auch von H. H. Hodgson und J. Nixon[4]) für m- und p-Fluorphenol benützt und dürfte für die m-Verbindung die billigste Darstellungsmethode sein; denn m-Fluornitrobenzol läßt sich schnell und in brauchbarer Ausbeute aus m-Nitranilin gewinnen[5]). Auch sonst wird sich diese nachträgliche Einführung einer phenolischen Oxygruppe in eine bereits vorher Fluor enthaltende Verbindung manchmal empfehlen. So stellten B. C. Becker und R. Adams[6]) ein Fluor-xylenol, das 1-Fluor-2,4-dimethyl-5-oxybenzol, aus dem entsprechenden Fluor-xylidin her, und G. Schiemann und W. Winkelmüller[7]) gelang die vergleichsweise Darstellung eines Fluortyrosins, des *d,l*-3-Fluor-4-oxy-phenyl-alanins, durch Diazotierung und Verkochung von 3-Fluor-4-amino-phenyl-alanin.

Die Anwendung dieser Methode auf das früher beschriebene 4-Fluor-1-naphthylamin[8]) führte nun zum ersten fluorierten Naphthol, dem 4-Fluor-1-naphthol vom Schmp. 115°, über das später eingehender berichtet werden soll. Auf einem anderen Wege zu Fluornaphtholen zu gelangen, glückte bisher nicht, besonders führte die Alkalischmelze kernfluorierter Naphthalinsulfonsäuren ebensowenig zum Ziele wie bei Chlor- und Bromverbindungen[9]).

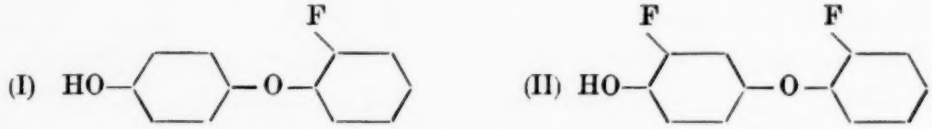
Von mehrkernigen fluorierten Phenolen ist sonst kaum etwas bekannt, wenn man von der Erwähnung eines als Nebenprodukt erhaltenen und nicht näher untersuchten 4-Fluor-4'-oxy-diphenyls von O. Wallach und F. Heusler[10]) absieht und von den Umsetzungsprodukten einiger nitrierter Fluordiphenyle mit alkoholischem Alkali[11]). Becker und Adams[6]) gewannen aus Fluorjodanisol ein Difluor-dimethoxy-diphenyl.

Da die Einführung von Fluor bei aromatischen Verbindungen an das Vorhandensein von diazotierbaren Aminogruppen geknüpft ist, könnte man ferner zur Gewinnung der Fluorphenole von Aminophenolen ausgehen.

Tatsächlich konnte F. Swarts[2]) durch Diazotierung von o- und p-Aminophenol in konz. flußsaurer Lösung in geringer Ausbeute zu o- und p-Fluorphenol gelangen. Aber eine brauchbare Darstellungsmethode läßt sich hierauf nicht gründen. Und auch das Borfluoridverfahren, das sich sonst allgemein bewährte[12]), versagt bei Aminophenolen, weil freie Oxygruppen die Diazoniumborfluoride so leicht löslich machen, daß sie sich nicht in präparativ brauchbarer Menge aus ihren Lösungen ausscheiden.

Dagegen konnte ein gutes Verfahren zur Gewinnung von Fluorphenolen auf der Verseifung der Fluorphenoläther aufgebaut werden[13]). Sowohl Fluoranisole wie Fluorphenetole sind

aus den entsprechenden Anisidinen oder Phenitidinen, von denen die o- und p-Verbindungen billig sind, leicht zu erhalten. Das Borfluoridverfahren liefert sie in Ausbeuten bis etwa 70 und im ungünstigsten Falle wenigstens über 20%, bezogen auf diazotiertes Amin. Die Verseifung mit Jodwasserstoffsäure verläuft glatt, und ihre Ausbeute konnte durch Zusatz von Essigsäureanhydrid noch gesteigert werden[14]). Um nun die Gewinnung der Fluorphenole aus ihren Äthern zu verbessern, wurde erneut versucht, diese mit Aluminiumchlorid zu verseifen. F. Swarts wandte es erstmalig auf o- und p-Fluorphenetol an[15]), und auch I. J. Rinkes[16]) stellte p-Fluorphenol durch Verseifung von p-Fluoranisol mit Aluminiumchlorid dar, allerdings ohne dabei genaue Ausbeuten anzugeben. Wir erzielten nun bei Anwendung von Benzol als Verdünnungsmittel etwa 70-prozent. Ausbeuten, bei der Verseifung von m-Fluoranisol zu m-Fluorphenol sogar über 95%. Auch auf zwei unten beschriebene Methoxydiphenyläther (VI) und (VII) ließ sich diese Methode anwenden und führte zu dem bisher unbekannten 2-Fluor-4'-oxy-diphenyl-äther (I) vom Schmelzpunkt 80° und $Sdp._{22}$ 198° sowie dem ebenfalls neuen 2,3'-Difluor-4'-oxy-diphenyläther (II) vom $Sdp._9$ 156°. Diese stellen die ersten fluorhaltigen Hydrochinon-monophenyläther dar.



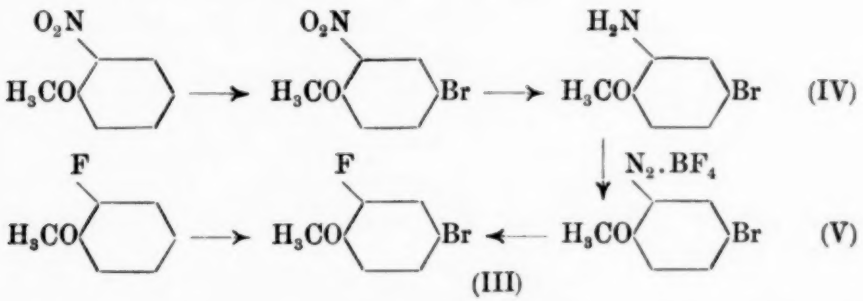
Es ist bemerkenswert, daß keine Verseifung an der Phenyläther**brücke**, sondern nur an der Methoxygruppe stattgefunden hat, und zwar sowohl bei Nachbarstellung des Fluors zur Methoxygruppe (II) als auch beim völligen Fehlen von Fluor in demjenigen Kern, der die Methoxygruppe trägt (I).

Die verschiedenen einfachen und substituierten Fluorphenole und ihre Äther sind aus mancherlei Gründen in ihrer Reaktionsfähigkeit untersucht worden.

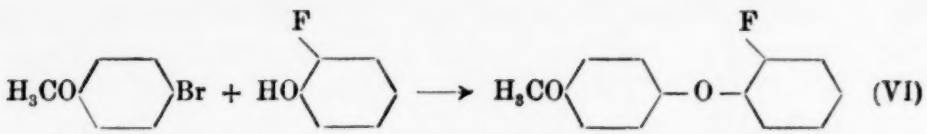
Außer den älteren Arbeiten von F. Swarts[17]), der die 3-Fluorphenole eingehend beschrieb und besonders die Nitrierung von p-Fluorphenol und seinen Äthern durchführte, sind besonders aus neuerer Zeit die Untersuchungen von H. H. Hodgson und J. Nixon zu nennen. Diese stellten eine Anzahl höher nitrierte[4]) sowie nieder[18]) und höher[19])

halogenierte Fluorphenole, -anisole und -phenetole dar und verglichen ihre Eigenschaften und Umsetzungen. Hervorgehoben mag eine Untersuchung[20]) von 4-Fluor-2,6-dibrom-anisol werden, weil in ihm eine Sonderstellung des Fluors zum Ausdruck kommt. Besonders führten die englischen Forscher auch Reimer-Tiemann-Synthesen mit Fluorphenolen und Fluoranisolen durch[21]) und gewannen so eine Anzahl halogenierter und nitrierter Fluor-oxy- und -methoxy-benzaldehyde sowie -benzoesäuren. In diesem Zusammenhange sei auch die Arbeit über Fluor-nitro-anisole und entsprechende Verbindungen von G. Schiemann und T. B. Miau[22]) erwähnt, durch die Untersuchungen von E. L. Holmes und C. K. Ingold[23]) verbessert und von H. H. Hodgson und J. Nixon[4]), [18]) ergänzt wurden. Auch B. C. Becker und R. Adams[6]) bromierten und nitrierten ihren Fluor-xylenol-methyläther, und vor kurzem erwähnten L. E. Smith und H. L. Haller[24]) ein 3,4-Dimethoxy-fluorbenzol, das als Nebenprodukt auftrat, als sie Dimethoxy-phenyl-diazonium-borfluorid mit Essigsäureanhydrid umsetzten. Im Rahmen unserer Untersuchungen über Fluortyrosine wurden zwei Fluorkresolmethyläther untersucht[25]) und 2-Fluor-4-brom-phenetol[26]) erwähnt.

Nun wurde das entsprechende 2-Fluor-4-brom-anisol (III) auf zwei verschiedenen Wegen erhalten. Es hat den $Sdp._{14}$ 96° und schmilzt bei 16°. Am einfachsten erfolgt seine Darstellung durch Bromieren von o-Fluoranisol, was in fast 90-prozent. Ausbeute verlief. Die gleiche Verbindung (III) konnte auch erhalten werden, indem das Bromanisidin IV dem Borfluoridverfahren unterworfen und das als Zwischenprodukt erhaltene 2-Methoxy-5-brom-phenyl-diazoniumborfluorid (V) vom Zersp. 155,5° trocken zersetzt wurde:



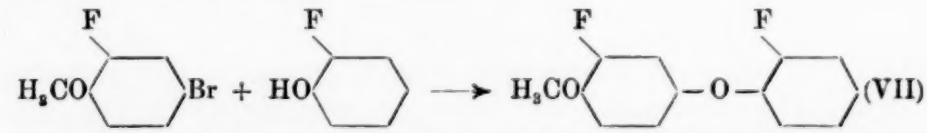
Um zu prüfen, ob dieses 2-Fluor-4-brom-anisol (III) für Kuppelungen zu fluorierten Diphenyläthern verwendbar sei, wurde zunächst fluorfreies p-Bromanisol mit o-Fluorphenol unter Zusatz von Kaliumcarbonat und Kupferpulver sowie von etwas Pyridin umgesetzt[27]). So entstand in guter Ausbeute 2-Fluor-4'-methoxy-diphenyläther (VI) vom $Sdp._{12}$ 161°.



(VI)

Diese Verbindung versuchten wir früher durch Kondensation von o-Fluorbrombenzol mit Hydrochinon-monomethyläther darzustellen[26]), aber die Ausbeuten waren dabei sehr unbefriedigend, ebenso führte die Anwendung des Borfluoridverfahrens auf 3-Amino-4-methoxy-diphenyläther nicht zu einem angestrebten Isomeren von VI. Die nun erzielte Ausbeute von 70% an VI ist bei weitem besser, als sie bisher durch Kondensation von m-Fluorbrombenzol mit Hydrochinon-monomethyläther zum 3-Fluor-4'-methoxy-diphenyläther erreicht wurde[28]).

Einen weiteren Vertreter dieser Reihe ergab die Verknüpfung von Fluorbromanisol III mit o-Fluorphenol. Hierbei wurde ein erster mehrfach fluorierter Diphenyläther, der 2,3'-Difluor-4'-methoxy-diphenyläther (VII) vom Sdp.$_{10}$ 161° und dem Schmp. 28,5° erhalten.



(VII)

Auf ein dabei mit entstandenes, höher siedendes, aber nicht zur Krystallisation zu bringendes Nebenprodukt sei nicht näher eingegangen und nur darauf hingewiesen, daß es gelang, durch passende Wahl der Reaktionsbedingungen seine Bildung zugunsten des erwünschten Hauptproduktes VII weitgehend zurückzudrängen.

Das bisher gefundene „normale" Verhalten der Fluorphenole legt den Gedanken nahe, auch höher fluorierte Phenole zu untersuchen, worüber demnächst berichtet werden soll.

An dieser Stelle sei besonders der I. G. Farbenindustrie-A. G. verbindlichst gedankt, die die vorliegende Arbeit großzügig unterstützte. Auch Herrn Prof. Skita gebührt Dank für die Überlassung von Institutsmitteln. Wir schließen mit den besten Wünschen für unsern verehrten Prof. Heinrich Biltz.

Experimenteller Teil

4-Fluor-1-naphthol

(Mitbearbeitet von M. Seyhan)

Durch Einbringen der Diazoniumsulfatlösung aus 8,8 g schwefelsaurem 4-Fluor-1-naphthylamin[8]), 2 ccm konz. Schwefelsäure, etwa 40 ccm Eiswasser und 2,8 g Natriumnitrit mit 10 ccm Wasser in eine siedende Mischung von 40 g Natrium-

sulfat, 20 ccm konz. Schwefelsäure und 40 ccm Wasser wurde unter Stickstoffentwicklung außer einer teerigen Abscheidung 4-Fluor-1-naphthol erhalten[29]). Es ging mit Wasserdampf über, schied sich zum Teil im Destillat in feinen Krystallnadeln ab und wurde auch aus deren Mutterlauge nach Salzzugabe durch Ausäthern gewonnen. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol wurden etwa 2 g vom Schmp. 115° erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 31%. Es stellt weiße Krystalle dar, die in Alkohol, Benzol, Eisessig und Äther leicht, auch in Wasser löslich und mit Wasserdampf überzutreiben sind.

2,216 mg Subst.: 0,012 mg CO_2, 0,498 mg H_2O.
$C_{10}H_7OF$ (162) Ber. C 74,0 H 2,3 Gef. C 73,8 H 2,5

Verseifung von Fluorphenoläthern mit Aluminiumchlorid[15]), [16]), [27]), [13])

o-Fluorphenol aus o-Fluoranisol (B.)[30])

In eine Lösung von 27 g o-Fluoranisol in 70 ccm wasserfreiem Benzol wurden 70 g gepulvertes Aluminiumchlorid eingetragen, wobei Erwärmung eintrat, ein Teil Aluminiumchlorid sich löste und das Gemisch sich dunkelrot färbte. Es wurde 3 Stunden unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschuß auf dem Wasserbade gekocht, nach dem Abkühlen mit 200 ccm Benzol verdünnt und wegen der eintretenden Erwärmung vorsichtig mit etwa 100 g Eis versetzt. Die abgetrennte benzolische Lösung wurde zweimal mit je 100 ccm 15-prozent. Natronlauge geschüttelt, die alkalische Phenolatlösung vorsichtig unter Kühlung mit konz. Salzsäure angesäuert, das sich abscheidende o-Fluorphenol mit Äther aufgenommen und nach Trocknen über Chlorcalcium destilliert. Die erhaltenen 18 g vom $Sdp._{14}$ 50° entsprechen einer Ausbeute von 75%.

p-Fluorphenol aus p-Fluoranisol. (L.)

In ähnlicher Weise wurde ein Gemisch von 63 g p-Fluoranisol und 150 ccm wasserfreiem Benzol vorsichtig durch einen Kugelkühler zu 150 g Aluminiumchlorid hinzugetropft und ebenfalls durch 3-stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade verseift, wobei Rotfärbung auftrat. So wurden 38 g p-Fluorphenol vom $Sdp._{14}$ 81—85°, entsprechend 68-prozent. Ausbeute erhalten.

Auch m-Fluorphenol aus m-Fluoranisol (L.) wurde in gleicher Weise in über 95-prozent. Ausbeute erhalten (12 g vom $Sdp._{20}$ 81,5—84,5° aus 14 g).

p-Fluorphenol wurde auch aus p-Fluorphenetol in entsprechender Weise dargestellt (mitbearbeitet von Frl. cand. chem. G. Wiehage).

2-Fluor-4'-oxy-diphenyläther (I) (L.)

Das Gemisch von 3 g 2-Fluor-4'-methoxy-diphenyläther (VI), 14 ccm Benzol und 14 g Aluminiumchlorid bildete nach dreistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade eine schwarze harzige Masse, die mit 40 ccm Benzol aufgenommen und vorsichtig mit 20 g Eis versetzt wurde. Nach 3-maligem Ausschütteln mit insgesamt 40 ccm 15-prozent. Natronlauge, saurem Ausäthern und Verdampfen des Äthers hinterblieben 3,5 g, die nach geringem Vorlauf ein rötliches, dickflüssiges Öl vom $Sdp._{22}$ 198—200° darstellten, das krystallin erstarrte und bei 69—72° schmolz. Dieser 2-Fluor-4'-oxy-diphenyläther (I) war sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton und Alkohol, aus dem er mit Wasser nur ölig abzuscheiden war, und konnte aus Ligroin umkrystallisiert werden. Die rein weißen, seidigen, watteartig verfilzten Nadeln zeigten nach 3-maligem Umkrystallisieren den Schmp. 79—80°. Die rein erhaltenen 1,5 g entsprechen einer Ausbeute von 53%, die Rohausbeute betrug über 90%.

0,1302 g Subst.: 0,3385 g CO_2, 0,0584 g H_2O.

$C_{12}H_9O_2F$ (204) Ber. C 70,6 H 4,4 Gef. C 70,9 H 4,4

2,3'-Difluor-4'-oxy-diphenyläther (II) (L.)

In gleicher Weise wurden 5 g 2,3'-Difluor-4'-methoxy-diphenyläther (VII) in benzolischer Lösung mit 15 g Aluminiumchlorid verseift. Dabei trat anfangs Grünfärbung auf. 4,3 g Rohprodukt vom $Sdp._9$ 156—159° ergaben reinen 2,3'-Difluor-4'-oxy-diphenyläther (II) vom $Sdp._9$ 156—157°, d. h. eine Ausbeute von 93%.

0,2006 g Subst.: 0,4764 g CO_2, 0,0688 g H_2O.

$C_{12}H_8O_2F_2$ (222) Ber. C 64,9 H 3,6 Gef. C 64,8 H 3,8

2-Fluor-4-bromanisol. (III)[31])

a) *Durch Bromierung von o-Fluoranisol* (B.)

In eine gut gekühlte Lösung von 27 g o-Fluoranisol in 30 ccm Chloroform wurde langsam und unter gutem Rühren eine Lösung von 35 g Brom in 50 ccm Chloroform eingetropft, so daß die anfängliche Temperatur von -12^0 allmählich auf -1^0 stieg. Nachdem alles Brom zugegeben war, wurde noch $^1/_2$ Stunde in der Kälte weitergerührt, die Chloroformlösung 2-mal mit Natronlauge, sodann mit Wasser (je 100 ccm) ausgeschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Der Rückstand ergab 39 g 2-Fluor-4-bromanisol (III) vom $Sdp._{14}$ 96 bis 96,5°, entsprechend einer Ausbeute von über 88%. Es erstarrt in Eis und schmilzt bei 16°.

b) *Aus 4-Brom-2-amino-anisol* (W.)

4-Brom-2-nitroanisol. Die Bromierung von 46 g o-Nitroanisol nach M. Cohn und H. Karlin[32]) ergab 68 g 4-Brom-2-nitroanisol vom Schmp. 84°, die nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 87—88° schmolzen, entsprechend einer Ausbeute von 97%.

4-Brom-2-amino-anisol (IV). Die Reduktion dieser 68 g mit 50 g Eisenfeilspänen unter Zusatz von 300 ccm Essigsäure 1 : 5, nach $1^1/_2$-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von weiteren 20 g Eisenfeilspänen und 125 ccm Essigsäure 1 : 5, dauerte insgesamt 5 Stunden. Nach dem Alkalischmachen wurde durch Wasserdampfdestillation reines Bromanisidin IV vom Schmp. 98° gewonnen, von dem sich 50 g unmittelbar abschieden und weitere 2 g durch Ausäthern des Destillates erhalten wurden, entsprechend einer Ausbeute von 88%.

2-Methoxy-5-brom-phenyl-diazoniumborfluorid (V). 30 g des feingepulverten Bromanisidins IV wurden mit 50 ccm konz. Salzsäure $^1/_4$ Stunde auf etwa 80° erwärmt, darauf wurde die abgekühlte Mischung mit einer konz. Lösung von 11,5 g Natriumnitrit bei -10^0 diazotiert und durch Zusatz von 50 ccm konz. Borfluorwasserstoffsäure 41 g des hellgelblichen Diazoniumborfluorides V vom Zersp. 152° ausgeschieden, das aus warmem Wasser in schwach gelben Nadeln vom Zersp. 155,5° krystallisierte und in einer Ausbeute von 91,5% gewonnen wurde.

0,1001 g Subst.: 8,1 ccm N (22°, 768 mm).

$C_7H_6ON_2Br.BF_4$ (301) Ber. N 9,3 Gef. N 9,5

2-Fluor-4-brom-anisol (III). Die trockne Zersetzung von 41 g des Diazoniumborfluorides V lieferte nach ruhigem

Verlauf und anschließender Wasserdampfdestillation 15 g 2-Fluor-4-brom-anisol (III) vom $Sdp._{764}$ 207—208°, entsprechend 54-prozent. Ausbeute, das unter 30 mm bei 108—108,5° siedete und nach Einstellen in Eis den Schmp. 16° zeigte.

0,2478 g Subst.: 0,3742 g CO_2, 0,0659 g H_2O.

C_7H_6OFBr (204,9) Ber. C 41,0 H 2,9 Gef. C 41,2 H 3,0

2-Fluor-4'-methoxy-diphenyläther (VI) (B.)

Ein Gemisch von 30 g p-Bromanisol, 18 g o-Fluorphenol, 14 g frisch geglühtes und gepulvertes Kaliumcarbonat und 2 g Naturkupfer C mit 3 ccm Pyridin erwärmte sich beim Zusammengeben der Bestandteile auf etwa 40° und wurde im Ölbade 7 Stunden auf 150—155° gehalten. Nach Ansäuern mit Salzsäure wurde dann mit Wasserdampf destilliert, bis keine Öltröpfchen der unverbrauchten Ausgangsstoffe mehr übergingen, und der erkaltete Kolbenrückstand ausgeäthert. Nach Waschen der dunklen ätherischen Lösung mit 15-prozent. Natronlauge, Trocknen über Chlorcalcium und Abdampfen des Äthers wurden neben 2,4 g höhersiedenden Bestandteilen vom $Sdp._{14}$ 180—240° und wenig dunklem Rückstande 21 g Rohprodukt vom $Sdp._{14}$ 166—175° erhalten, die bei nochmaliger Destillation 18 g 2-Fluor-4'-methoxy-diphenyläther (VI) vom $Sdp._{12}$ 160,5—161,5° ergaben. Vom angewandten Brom-anisol wurden 7 g vom $Sdp._{14}$ 100—105° wiedergewonnen, so daß die Ausbeute sich zu 70%, bezogen auf umgesetzte Menge, berechnet.

0,1750 g Subst.: 0,4604 g CO_2, 0,0829 g H_2O.

$C_{13}H_{11}O_2F$ (218) Ber. C 71,5 H 5,1 Gef. C 71,8 H 5,3

2,3'-Difluor-4'-methoxy-diphenyläther (VII) (W., B.)

In gleicher Weise wie bei VI beschrieben, wurden aus 19 g 2-Fluor-4-brom-anisol (III), 11,5 g o-Fluorphenol, 14 g Kaliumcarbonat, 0,9 g Naturkupfer C und 2 ccm Pyridin nach 6-stündigem Erwärmen auf 150—155° neben 8,8 g III und 3,7 g o-Fluorphenol 9,4 g (entsprechend 85,5%) VII vom $Sdp._{14}$ 166 bis 171° als farblose Flüssigkeit erhalten. Als weitere Siedepunkte wurden festgestellt: $Sdp._9$ 158,5—159°, $Sdp._{11}$ 163,4 bis 163,6° und $Sdp._{10}$ 161,0°. Das farblose Destillat erstarrte

in Eiskochsalzmischung krystallin und zeigte dann den Schmelzpunkt 28,5°.

0,2827 g Subst.: 0,6916 g CO_2, 0,1097 g H_2O.

$C_{13}H_{10}O_2F_2$ (236) Ber. C 66,1 H 4,2 Gef. C 66,7 H 4,3

Stets entstand neben VII bei der Kondensation noch ein hochsiedendes Nebenprodukt, das nicht krystallin wurde und dessen Menge um so größer war, je höher die Umsetzungstemperatur lag. So wurden aus 47 g III, 32 g o-Fluorphenol, 32 g Kaliumcarbonat, 2,3 g Naturkupfer C und 4,8 g Pyridin neben 22 g VII etwa 20 g zähflüssiger Rückstand erhalten, der nach geringem Vorlauf vom $Sdp._{0.5}$ 129° (wohl noch VII) unter 0,4 mm bei 188° siedete. Das zähe, schwach gelbliche Destillat erstarrte bei −78° glasig. Aus seiner Analyse (gef. C 69,7, H 4,5) und dem in Benzol kryoskopisch bestimmten Molekulargewichte (gef. M 290, 299,5) ließ sich dieses Nebenprodukt noch nicht näher identifizieren. Bei dem obigen Hauptansatze entstand es nur in einer Menge von 1,3 g.

Literatur

1. 19. Mitteilung: Dies. Journ. (2) **140**, 97 (1934).
2. Bull. Acad. Roy. Belg., Classe Sciences **1913**, 253/254; Chem. Zentralbl. **1913**, II, 760.
3. Chem. Weekblad **1912**, 782/783; Chem. Zentralbl. **1912**, II, 1441.
4. Journ. chem. Soc. London **1928**, 1879; Chem. Zentralbl. **1928**, II, 1324; ebenda **1930**, 1086; ebenda **1930**, II, 1980.
5. G. Schiemann, G. Balz, R. Pillarsky u. W. Roselius, vgl. Mitt. 19, a. a. O. (Zit. 1), S. 105.
6. Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 2976, 2982; Chem. Zentralbl. **1932**, II, 1444.
7. Mitt. 13: dies. Journ. (2) **135**, 103, 106, bes. 119 (1931).
8. G. Schiemann u. W. Winkelmüller, Mitt. 6, Ann. Chem. **487**, 283 (1931).
9. G. Schiemann u. W. Gueffroy, Mitt. 6, S. 270.
10. Ann. Chem. **243**, 235 (1888).
11. G. Schiemann u. W. Roselius, Mitt. 7, Ber. **64**, 1334, 1336/37 (1931); Mitt. 10, Ber. **65**, 739, 743 (1932).
12. G. Balz u. G. Schiemann, Mitt. 1, Ber. **60**, 1186 (1927); vgl. auch Mitt. 19, Zit. 1. Neuerdings hat man mit der unmittelbaren Fluorierung auch aromatischer Verbindungen mittels elementaren Fluors Erfolg gehabt. Vgl. Chem. Zentralbl. **1934**, I, 843.
13. G. Schiemann u. S. Kühne, Mitt. 9, Ztschr. phys. Chem. A **156**, 414, 416 (1931).
14. Mitt. 19, S. 112.
15. F. Swarts, Bull. Acad. Roy. Belg., Classe Sciences **1913**, 250, 255 ff.; Chem. Zentralbl. **1913**, II, 760/761.
16. Chem. Weekblad **1914**, 955; Chem. Zentralbl. **1914**, II, 1432.

17. Chem. Zentralbl. **1912**, II, 1964 (Tabelle der Bildungswärmen); sowie Zit. 2 und 15.
18. Journ. chem. Soc. London **1931**, 981; Chem. Zentralbl. **1931**, II, 41; ebenda **1932**, 273; Chem. Zentralbl. **1932**, I, 2314.
19. Ebenda **1930**, 1868, 1870; Chem. Zentralbl. **1930**, II, 3396/97.
20. Ebenda **1930**, 1085; Chem. Zentralbl. **1930**, II, 1979/80.
21. Ebenda **1929**, 1632; Chem. Zentralbl. **1929**, II, 3129.
22. Mitt. 17, Ber. **66**, 1179—1187 (1933).
23. Journ. chem. Soc. London **1926**, 1330—1332.
24. Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 238 (1934); Chem. Zentralbl. **1934**, I, 2745.
25. G. Schiemann u. W. Winkelmüller, Mitt. 13, dies. Journ. (2) **135**, 102, 104, 105, 112, 115/116 (1932); vgl. auch Mitt. 9 u. 11.
26. Mitt. 13, S. 108/109; vgl. auch Mitt. 11, Ber. **65**, 1437 (1932).
27. F. Ullmann u. P. Spanagel, Ann. Chem. **350**, 86 (1906); vgl. hierzu wie auch zur Verseifung mit Aluminiumchlorid ferner: M. Oesterlin, Monatsh. Chem. **57**, 34, 36 (1932).
28. Mitt. 13, S. 122/123.
29. Vgl. Houben-Weyl, Methoden der organ. Chemie, Bd. III, S. 60. Für 5-Jod-1-naphthol vgl. R. Scholl u. Mitarb., Monatsh. Chem. **45**, 207 (1926). Nähere Einzelheiten zum Fluornaphthol sollen später angegeben werden.
30. Die eingeklammerten Buchstaben entsprechen den im Titel genannten Mitarbeitern.
31. G. Schiemann u. E. Baesler, Angew. **47**, 708 (1934).
32. Monatsh. Chem. **48**, 617 (1927).

Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Biochemie
in Berlin-Dahlem

Über Vorkommen von Saponinen im Tabak und über einen Begleitstoff

Von **Maria Kobel** und **Carl Neuberg**

(Eingegangen am 20. April 1935)

In früheren Arbeiten[1]) ist gezeigt, daß in allen Tabaksorten ein Uronsäurederivat weit verbreitet ist, und zwar in Form des Galakturonsäure liefernden Pektins. Aus ganz frisch gepflückten Tabakblättern, wo man nicht mit einer Zerlegung dieses hochmolekularen Kohlenhydrats durch Pektin weitabbauende Enzyme (Pektolasen) zu rechnen braucht, extrahierten wir mit Alkohol, der Pektinkörper niederschlägt, neue Substanzen. Eine Gruppe derselben gibt nach Hydrolyse Uronsäurereaktion. Als solche Uronsäurederivate kommen Glycoside im engeren Sinne und Saponine in Betracht.

Zieht man frisch gepflückte und zerkleinerte Tabakblätter nach Aufkochung, durch die jede Fermentwirkung unterbunden wird, mit Alkohol aus, so gehen bisher unbekannte Verbindungen in Lösung. Dampft man diese Extrakte auf den 25. Teil ihres Volumens im Faust-Heimschen Verdunstungskasten ein, so scheiden sich neben öligen und harzigen Bestandteilen, die auf der Flüssigkeit schwimmen, an den Gefäßwänden allmählich Krystallkrusten ab. Diese enthalten ein Glycosid, dessen Vorkommen in Tabak man einer wichtigen Arbeit des japanischen Forschers Hasegawa[2]) bereits entnehmen kann. Der genannte

[1]) C. Neuberg u. M. Kobel, Biochem. Ztschr. **179**, 459 (1926); C. Neuberg u. B. Ottenstein, Biochem. Ztschr. **197**, 491 (1928); Th. Andreadis, Biochem. Ztschr. **211**, 378 (1929); C. Neuberg u. M. Scheuer, Biochem. Ztschr. **243**, 461 (1931).

[2]) H. Hasegawa, Chem. Zentralbl. **1932**, I, 3510.

Autor mißt diesem Körper eine besondere Bedeutung für den Farbenumschlag bei, der bei der Vergärung und zum Teil auch beim Trocknen der Tabakblätter eintritt und in der bekannten Braun- oder Gelbbraunfärbung beruht. Er gründet seine Ansicht darauf, daß sich dieses Glycosid, das er als Rutin betrachtet, mit Kobaltpentamminchloridlösung dunkel färbt, wobei Nuancen auftreten, die er mit den im Verarbeitungsprozeß des Tabaks auftretenden Verfärbungen vergleicht. Nähere Angaben über Darstellung und Identifizierung dieses Glycosids macht Hasegawa nicht. Tatsächlich kann man Rutin, das sich übrigens auch in sehr vielen anderen Pflanzen vorfindet, aus den erwähnten Krystallen isolieren, die wir aus dem alkoholisch-wäßrigen Tabakextrakt erhielten. Wir konnten $^2/_3$ ihres Gewichtes an reinem Rutin gewinnen, nachdem sie mit kaltem Wasser geschüttelt waren, in dem das Rutin unlöslich ist. Welche Substanzen das Rutin begleiten, läßt sich zur Zeit noch nicht sagen; zu ihrer Charakteristik kann nur angeführt werden, daß sie Nicotin enthalten, durch Säure hydrolysierbar sind und dann Fehlingsche Lösung reduzierende Flüssigkeiten ergeben. In letzteren befinden sich Uronsäuren und Zucker, die man auf Grund der Unlöslichkeit des Bariumuronats in Alkohol trennen kann. Ob unter diesen Substanzen auch die von Yamafuji[1]) beschriebenen Glycoside Tabacinin und Tabacilin zugegen sind, steht dahin.

Das Rutin ist ebenfalls in anderen Fraktionen vorhanden, die man aus dem Rückstand des mit Alkohol extrahierten Tabaks isolieren kann, wenn man ihn erneut mit verdünntem Alkohol auskocht. In diese Alkoholauszüge treten nun aber noch andere Substanzen über, deren nähere Charakterisierung uns gelungen ist. Es handelt sich um Körper aus der Gruppe der Saponine. Der Saponincharakter wurde durch das typische Hämolysiervermögen für verschiedenartige Blutkörperchen festgestellt, auch konnte in vielen Fällen die charakteristische reversible Hemmung durch Cholesterin nachgewiesen werden. Daß es sich um Saponine handelt, geht ferner daraus hervor, daß man aus dem Saponin–Cholesterin-Aggregat Saponin zurückgewinnen kann.

---

[1]) K. Yamafuji, Chem. Zentralbl. 1932, II, 3105.

Der hämolytische Wirkungsgrad der abgeschiedenen Saponinpräparate ist, so weit unsere Untersuchungen reichen, Schwankungen unterworfen, da die Reinigung der Tabaksaponine Schwierigkeiten bereitet. Über das Verhalten der Saponine verschiedenen Reinheitgrades werden Angaben im experimentellen Teil gemacht.

Hier sei nur auf die allgemeinere Bedeutung dieser Feststellung hingewiesen. Saponine kommen häufig im Pflanzenreich vor, so daß ihr Auftreten im Tabak nicht verwunderlich erscheint. Es wird aber zu den Aufgaben der weiteren Forschung gehören, festzustellen, ob die physiologisch wichtigen Saponine bei der sogenannten Tabakfermentation oder den ihr gleich zu setzenden Operationen erhalten bleiben oder zerstört werden.

Das vorhin erwähnte, nicht nur in frischen Tabakrohsäften, sondern auch in den Saponinfraktionen unverändert anwesende Rutin wurde in vergorenem Tabak bisher von uns nicht nachgewiesen.

Oparin[1]) hat darauf aufmerksam gemacht, daß Chlorogensäure ein weit verbreiteter Pflanzenbestandteil ist und bei den Oxydationsvorgängen in Vegetabilien eine beachtliche Rolle spielt[2]); König und Dörr[3]) haben weiterhin mitgeteilt, daß diese Substanz auch im Tabak vorkommt. Es ist ihnen die Isolierung einer kleinen Menge gelungen, im übrigen stützen sie ihre Angaben im wesentlichen auf eine für Chlorogensäure als charakteristisch betrachtete Farbenreaktion. Diese tritt nun, wie wir gefunden haben, mit Rutin in ähnlicher Weise ein. Darüber soll gelegentlich berichtet werden. —

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Saponin diente selbstgezogener frischer Zigarettentabak (Basma seris).

Je 20 kg Anfang August 1934 frisch geerntete und zerkleinerte Tabakblätter wurden mit $2^1/_2$ Liter Wasser $^1/_4$ Stunde im Dampfbad gekocht und dann mit 45 Liter siedendem 99-prozent. Alkohol übergossen. Nach einigen Tagen wurde abgesaugt, mit 66-prozent. Alkohol nachgewaschen und die Tabakmasse an der Luft getrocknet. Die Menge des so erhaltenen Trockenpräparats machte 11—12% vom Frischgewicht

[1]) A. Oparin, Biochem. Ztschr. **124**, 90 (1921).
[2]) A. Oparin, Biochem. Ztschr. **182**, 155 (1927).
[3]) P. König u. W. Dörr, Biochem. Ztschr. **263**, 295 (1933).

der Blätter aus. Portionen von je 80 g dieses Tabakpulvers wurden zur Entfernung der Hauptmenge des Chlorophylls und sonstiger ätherlöslicher Substanzen etwa 1 Woche in Soxhletapparaten mit Äther extrahiert und dann im Exsiccator über Paraffin, Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd getrocknet. Die Quantität der durch die Ätherextraktion herausgelösten Stoffe betrug 8,5—9,5% des verwendeten Tabak-trockenmaterials. Das auf die angegebene Weise erst mit Alkohol und dann mit Äther behandelte Tabakpulver diente zur Isolierung des Tabaksaponins.

Die Aufarbeitung erfolgte auf dreierlei Art:

A

Je 240 g mit Äther ausgezogenen Tabakpulvers wurden mit je 6 Liter 70-prozent. Alkohol 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Sodann wurde abgesaugt, das alkoholische Filtrat über Nacht im Eisschrank aufbewahrt und durch Zentrifugieren von einem geringen Niederschlag befreit. Das alkoholische Zentrifugat wurde darauf im Faust-Heimschen Verdunstungskasten auf etwa 200 ccm eingeengt, durch Nachspülen der Schalen auf 240 ccm gebracht und durch Eingießen in 4,8 Liter 99-prozent. Alkohol gefällt. Am nächsten Tage wurde der Niederschlag, der als J_1 bezeichnet sei, abzentrifugiert, mit Alkohol gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Das alkoholische Zentrifugat wurde mit dem Waschalkohol vereinigt und im Faust-Heimschen Verdunstungskasten auf 110 ccm gebracht. Durch Eingießen dieser infolge Anwesenheit von Chlorophyllresten etwas schmierigen Flüssigkeit in 2,2 Liter 99-prozent. Alkohol wurde eine 2. Fraktion — J_2 — erhalten, die wiederum durch Zentrifugieren abgetrennt und mit Alkohol gewaschen wurde.

Das alkoholische Zentrifugat von J_2 wurde mit 3 Liter absolutem Äther versetzt, wodurch eine flockige Fällung erzeugt wurde. Diese 3. Fraktion — J_3 — wurde nach Stehen über Nacht auf einer Schottschen Glasfilternutsche *25 G 4* abgesaugt, mit Äther gewaschen und sofort im Exsiccator getrocknet. Da diese wie auch die weiteren durch Fällung mit Äther erhaltenen Niederschläge sehr hygroskopisch sind, muß man streng darauf achten, daß die Substanz beim Absaugen stets mit Äther überschichtet bleibt.

Das Filtrat von J_3 wurde wiederum im Faust-Heimschen Verdampfungsapparat auf etwa 15 ccm eingeengt, mit 450 ccm Alkohol aufgenommen und mit 900 ccm Äther versetzt. Dabei entstand eine schmierende, sich am Boden absetzende Fällung. Am nächsten Tag wurde die alkoholisch-ätherische Lösung abgegossen und der halbfeste Niederschlag mit absolutem Äther verrührt. Nach einigem Stehen im Eisschrank war dann eine Abtrennung dieser Substanz — J_4 — durch Absaugen durch eine Schottsche Glasfilternutsche möglich. Die abgegossene alkoholisch-ätherische Lösung wurde mit dem ätherischen Filtrat von J_4 vereint, mit Äther auf 5 Liter gebracht und mehrere Tage im Eisschrank aufbewahrt. Dabei setzte sich allmählich am Boden ein fester Niederschlag — J_5 — ab, der sich nach Abgießen der alkoholisch-ätherischen Lösung und Verreiben mit frischem Äther auf einer Glasfilternutsche gut absaugen ließ. Die Mutterlauge von J_5 wurde erneut im Verdunstungskasten zur Trockne gebracht, in 40 ccm Alkohol gelöst und mit 600 ccm Äther versetzt. Der anfangs sehr feine Niederschlag — J_6 — setzte sich bei 2-tägigem Stehen im Eisschrank allmählich in filtrierbarer Form ab.

Die verschiedenen Fraktionen wurden in m/15-Phosphatlösung von p_H 7,2—7,3, die 0,9% NaCl enthielt, gelöst und in 1- bzw. 2-prozent. Lösung auf ihre hämolytische Wirkung gegenüber einer 1-prozent. Suspension von gewaschenen Pferdeblutkörperchen in der gleichen Phosphat–NaCl-Lösung geprüft. Der hämolytische Index wurde nach der Tabelle von Dafert[1]) berechnet.

Die bei verschiedenen, in der beschriebenen Weise ausgeführten Versuchen erhaltenen Ausbeuten an den Fraktionen J_1 bis J_6 sowie die hämolytischen Indizes der einzelnen Präparate sind in der folgenden Tab. I zusammengestellt. Die Mengen der J_2-Fraktionen der Versuche 18 und 19 sind größer als bei den anderen Ansätzen; das ist darauf zurückzuführen, daß die Mutterlaugen der J_1-Anteile in diesen Fällen auf 60 ccm eingeengt und dann mit Wasser auf 110 ccm verdünnt wurden. Durch das starke Einengen sind Substanzen, ins-

[1]) L. Kofler, Die Saponine, S. 153, Springer, 1927.

besondere Rutin (vgl. S. 35), ausgefallen, die sich dann nicht mehr lösten und in diese Fraktionen mit eingingen.

Tabelle I

Versuch	13		15		16		18		19	
	g	Hämolyt. Index	g	Hämolyt. Index	g	Hämolyt. Index	g	Hämolyt. Index	g	Hämolyt. Index
J_1	8,8	0	9,0	0	8,6	0	8,9	0	8,5	0
J_2	1,5	200	0,9	800	1,0	670	1,8	etwa 100	2,0	etwa 100
J_3	5,8	etwa 100	6,2	250	6,2	250	5,6	„ 150	5,7	„ 150
J_4	4,5	„ 100	4,5	etwa 100	4,7	etwa 100	5,2	200	5,1	200
J_5	2,0	330	—	—	—	—	1,4	< 100	1,2	< 100
J_6	1,2	0	—	—	0,85	0	1,1	0	0,9	0

Die Präparate J_4, J_5 und J_6 waren immer außerordentlich hygroskopisch, die J_5-Fraktionen aus den Versuchen 15 und 16, J_{15_5} und J_{16_5} sowie J_{15_6} schmierten beim Abnehmen von den Nutschen derart, daß keine genaue Wägung möglich war. Über ihre weitere Aufarbeitung vgl. S. 38.

Um zu stärker hämolytisch wirksamen Saponinpräparaten zu gelangen, wurden die Fraktionen J_1—J_5 weiter zerlegt.

17,2 g der vereinten, in 2-prozent. Lösung hämolytisch unwirksamen ersten Fraktionen der Versuche 13, 15 und 16, $J_{13,15,16_1}$, wurden mit 90 ccm Wasser verrührt, über Nacht im Eisschrank aufbewahrt und dann von dem unlöslichen Anteil abzentrifugiert, der 2-mal mit wenig Wasser auf der Zentrifuge ausgewaschen wurde. Nach Trocknen im Exsiccator betrug diese Fraktion $J_{13,15,16_{1a}}$: 1,70 g. Zentrifugat und Waschwasser, zusammen 130 ccm, wurden in 2,6 Liter 99-prozent. Alkohol eingegossen. Die dadurch erhaltene Fällung $J_{13,15,16_{1b}}$ wog 13,42 g. Das Filtrat wurde im Faust-Heimschen Verdunstungskasten zum Sirup eingeengt, mit 5 ccm Wasser verrührt und in 200 ccm 99-prozent. Alkohol eingegossen. Der Niederschlag $J_{13,15,16_{1c}}$ wog 1,11 g und zeigte im Gegensatz zu den ersten beiden hämolytisch unwirksamen Fraktionen gegenüber Pferdeblutkörperchen den hämolytischen Index 1250.

Durch Versetzen des Zentrifugats von $J_{13,15,16_{1c}}$ mit dem doppelten Volumen Äther wurde die Fraktion $J_{13,15,16_{1d}}$ (0,32 g) vom hämolytischen Index 330 erhalten. Nach Einengen des Filtrats dieser Fällung zum Sirup und Auflösen

in 20 ccm Alkohol ergab der Zusatz von 120 ccm Äther noch 0,17 g $J_{13,15,16_{1e}}$ vom hämolytischen Index 100.

Die gleiche Fraktionierung von 17,2 g der ersten Fraktionen der Versuche 18 und 19 lieferte 1,98 g $J_{18,19_{1a}}$, 13,12 g $J_{18,19_{1b}}$ (beide hämolytisch unwirksam), 0,62 g $J_{18,19_{1c}}$ vom hämolytischen Index 500 und noch 0,62 g $J_{18,19_{1d}}$ vom hämolytischen Index 1000.

1,07 g der zweiten Fraktionen der Versuche 15 und 16 wurden mit 15 ccm Wasser verrührt, wobei sich der größte Teil auflöste. Unlöslich $J_{15,16_{2a}} = 0{,}07$ g. Diese Fraktion war hämolytisch unwirksam und bestand in der Hauptsache aus Rutin.

Filtrat und Waschwasser (22 ccm) wurden in 450 ccm 99-prozent. Alkohol eingegossen und ergaben die ebenfalls hämolytisch unwirksame Fällung $J_{15,16_{2b}} = 0{,}57$ g. Das Zentrifugat wurde im Faust-Heimschen Verdunstungskasten zum Sirup gebracht, dieser mit 4 ccm Wasser + 2 ccm Alkohol verrührt und in 150 ccm 99-prozent. Alkohol eingegossen. Es entstand die Fällung $J_{15,16_{2c}} = 0{,}18$ g vom hämolytischen Index 2000. Durch erneutes Einengen des Filtrats zur Trockne, Lösen des Rückstandes in 1 ccm Wasser und 50 ccm Alkohol und Versetzen mit 100 ccm Äther wurde die Fraktion $J_{15,16_{2d}} = 0{,}17$ g vom hämolytischen Index 1000 erhalten.

Die analoge Aufteilung von 3,7 g der zweiten Fraktionen der Versuche 18 und 19 ergab als wasserunlöslichen Anteil $J_{18,19_{2a}} = 1{,}46$ g, aus denen durch Umkrystallisieren aus Wasser 1,05 g reines Rutin erhalten wurden, und als weitere hämolytisch unwirksame Fällung: $J_{18,19_{2b}} = 0{,}94$ g, die Fraktion $J_{18,19_{2c}} = 0{,}70$ g vom hämolytischen Index 200 und 0,37 g $J_{18,19_{2d}}$ vom hämolytischen Index 200.

Eine ähnliche Zerlegung der dritten Fraktionen von Versuch 15 und 16 führte nicht zu hämolytisch stärker wirksamen Präparaten. Bei Verrühren von 8,1 g $J_{15,16_3}$ mit 40 ccm Wasser blieben 0,04 g $J_{15,16_{3a}}$ ungelöst. Die Fällung der mit dem Waschwasser 57 ccm betragenden Lösung mit 1150 ccm Alkohol lieferte 4,71 g $J_{15,16_{3b}}$ vom hämolytischen Index 200. Zusatz der gleichen Menge Äther zum Filtrat ergab die nur ganz schwach hämolytisch wirksame Fraktion $J_{15,16_{3c}} = 1{,}82$ g.

Nach Einengen des Filtrats zum Sirup, Lösen in 2 ccm Wasser + 2 ccm Alkohol und Eingießen in 100 ccm 99-prozent. Alkohol wurden 0,07 g hämolytisch unwirksame Substanz $J_{15,16_{3d}}$ erhalten. Versetzen des Zentrifugats mit dem doppelten Volumen Äther führte zu 0,88 g $J_{15,16_{3e}}$ vom hämolytischen Index 200. Aus den Präparaten $J_{15,16_{3b}}$ und $J_{15,16_{3e}}$ konnten jedoch durch Auskochen mit 95-prozent. Alkohol stärker wirksame Fraktionen gewonnen werden.

5,32 g dieser Substanzen wurden 1 Stunde mit 125 ccm 95-prozent. Alkohol ausgekocht. Vom unlöslichen Rückstand wurde heiß abgesaugt; beim Abkühlen und mehrstündigen Stehen im Eisschrank schieden sich 0,64 g $J_{15,16_{3g_1}}$ vom hämolytischen Index 1700 ab. Versetzen des Filtrats und Waschalkohols (insgesamt 180 ccm) mit dem dreifachen Volumen Äther lieferte die schwach hämolytisch wirksame Fraktion $J_{15,16_{3g_2}}$ = 0,88 g.

Der Rückstand der ersten Extraktion wurde ein zweites Mal mit 125 ccm 95-prozent. Alkohol 1 Stunde ausgekocht. Wiederum wurde heiß abgesaugt und die Lösung abgekühlt. Bei mehrstündigem Stehen setzten sich 0,24 g $J_{15,16_{3h_1}}$ ab, die hämolytisch unwirksam waren. Fällung des mit dem Waschalkohol vereinigten Filtrats (160 ccm) mit der dreifachen Menge Äther lieferte 0,35 g $J_{15,16_{3h_2}}$ vom hämolytischen Index 570.

Eine dritte Auskochung des in 95-prozent. Alkohol unlöslichen Rückstandes mit 90-prozent. Alkohol ergab sowohl beim Abkühlen des Alkoholextraktes als auch beim Fällen der Alkohollösung mit Äther nur hämolytisch unwirksame Präparate.

Durch einstündiges Auskochen von 11,3 g $J_{18,19_3}$ mit 250 ccm 95-prozent. Alkohol, Absaugen in der Hitze und Abkühlen des Extraktes wurden 1,68 g $J_{18,19_{3a_1}}$ vom hämolytischen Index 800 erhalten. Versetzen des Filtrats mit dem dreifachen Volumen Äther lieferte die sehr schwach hämolytisch wirksame Fällung $J_{18,19_{3a_2}}$ = 2,71 g. Nach Einengen des Filtrats zum Sirup, Lösen des Rückstandes in 1 ccm Wasser + 25 ccm Alkohol wurden durch Zusatz von 75 ccm Äther noch 0,34 g $J_{18,19_{3a_3}}$ vom hämolytischen Index 150 abgeschieden.

Durch weitere Auskochungen des Rückstandes der ersten Extraktion mit 95- und 90-prozent. Alkohol entstanden beim

Abkühlen sowie bei Fällung der Lösungen mit Äther nur hämolytisch sehr schwach aktive, bzw. unwirksame Präparate.

Die 4. Fraktionen von Versuch 15 und 16 (vgl. Tab. I) wurden in 150 ccm Wasser gelöst. Die Lösung blieb über Nacht im Eisschrank stehen; dabei schied sich praktisch reines Rutin als $J_{15,16_{4a}}$ (0,87 g) ab. Durch Einengen des Filtrats auf etwa 15 ccm und Fällen mit 400 ccm Alkohol entstand die hämolytisch unwirksame Fällung $J_{15,16_{4b}} = 0{,}90$ g. Zusatz des doppelten Volumens Äther zum Filtrat lieferte die Fraktion $J_{15,16_{4c}} = 4{,}6$ g vom hämolytischen Index etwa 100. Nach Einengen des Filtrats zum Sirup, Lösen in 2 ccm Wasser und 200 ccm Alkohol und Zusatz von 600 ccm Äther wurden 1,6 g $J_{15,16_{4d}}$ vom hämolytischen Index 200 niedergeschlagen. Erneutes Einengen des Filtrats zum Sirup, Lösen des Rückstandes in 100 ccm Alkohol und Fällen mit dem vierfachen Volumen Äther lieferte die Fraktion $J_{15,16_{4e}} = 0{,}85$ g vom hämolytischen Index 400.

Die 4. Fraktionen der Versuche 18 und 19 wurden durch Auskochen mit Alkohol weiter aufgeteilt. 10,1 g $J_{18,19_4}$ wurden mit 150 ccm 99-prozent. Alkohol $^1/_2$ Stunde gekocht; die Lösung wurde durch Absaugen abgetrennt. Beim Abkühlen schieden sich 0,82 g $J_{18,19_{4a_1}}$ ab, die keine hämolytische Wirkung zeigten. Das mit dem Waschalkohol vereinigte Filtrat (230 ccm) wurde mit 700 ccm Äther versetzt. Dabei wurden 5,88 g $J_{18,19_{4a_2}}$ vom hämolytischen Index 400 niedergeschlagen. Das Filtrat wurde zum Sirup eingeengt, in 60 ccm 99-prozent. Alkohol gelöst und mit 180 ccm Äther gefällt. Die dadurch entstehende Fraktion $J_{18,19_{4a_3}} = 0{,}75$ g wirkte nicht hämolytisch.

Durch Auffüllen des Filtrats mit Äther auf 600 ccm entstand eine weitere Fällung $J_{18,19_{4a_4}} = 0{,}25$ g vom hämolytischen Index 330.

Da der Rückstand der Auskochung mit 99-prozent. Alkohol noch starke Hämolyse bewirkte, wurde er noch einmal 1 Stunde mit 100 ccm 95-prozent. Alkohol in der Siedehitze extrahiert, wobei sich praktisch alles löste. Beim Abkühlen schieden sich 0,29 g $J_{18,19_{4b_1}}$ ab, die hämolytisch aber unwirksam waren.

Filtrat und Waschalkohol wurden vereinigt (195 ccm) und mit dem doppelten Volumen Äther gefällt. Es entstand der

ebenfalls nicht hämolysierende Niederschlag $J_{18,19_{4b_2}}$ = 1,04 g. Durch Einengen des Filtrats zum Sirup, Lösen des Rückstandes in 50 ccm Alkohol und Fällen mit 200 ccm Äther wurden 0,38 g $J_{18,19_{4b_2}}$ vom hämolytischen Index 500 gewonnen.

Aus den 5. Fraktionen der Versuche 15 und 16 wurden durch Lösen in etwa 30 ccm Wasser und 15-stündiges Stehen der wäßrigen Lösung im Eisschrank 0,77 g krystallisiertes Rutin erhalten. Einengen des Filtrats zum Sirup, Lösen in 200 ccm Alkohol und Zugabe von 800 ccm Äther führten zu Fraktion $J_{15,16_{5b}}$ = 0,95 g vom hämolytischen Index 200. Durch nochmaliges Einengen des Filtrats zum Sirup, Lösen in 100 ccm Alkohol und Fällen mit 400 ccm Äther wurden noch 0,6 g sehr hygroskopische Fällung $J_{15,16_{5c}}$ vom hämolytischen Index etwa 100 erhalten.

2,5 g der 5. Fraktionen von Versuch 18 und 19 — $J_{18,19_5}$ — wurden in 30 ccm Wasser gelöst. Beim Stehen der Lösung im Eisschrank schieden sich 0,30 g Rutin ab. Das wäßrige Filtrat wurde zum Sirup eingeengt, in 100 ccm Alkohol gelöst und mit 200 ccm Äther gefällt. Der entstandene Niederschlag von 0,72 g $J_{18.19_{5b}}$ zeigte keine hämolytische Wirkung. Auffüllen des Filtrats mit Äther auf 600 ccm lieferte 0,29 g $J_{18,19_{5c}}$ vom hämolytischen Index 150, und Zufügen von weiteren 400 ccm Äther zu der Mutterlauge führte zu der Fraktion $J_{18,19_{5d}}$ = 0,30 g vom hämolytischen Index 200. Das dann durch Einengen des Filtrats zum Sirup, Lösen in 30 ccm Alkohol und Fällen mit 90 ccm Äther erhaltene Präparat war hämolytisch unwirksam.

B

In anderen Versuchen wurde der mit Äther extrahierte Tabak, wie vorher vgl. S. 32 angegeben ist, mit 70-prozent. Alkohol ausgekocht, der Auszug jedoch auf die Hälfte des vorher angegebenen Volumens eingeengt. Der Extrakt von 320 g Tabak wurde also auf 160 ccm konzentriert und dann wieder durch Eingießen in das 20-fache Volumen Alkohol gefällt. So wurden in dem Versuch 9 aus 320 g Tabakpulver 21,9 g Präparat J_9, und in dem Versuch 10 aus 480 g Tabakpulver 27,5 g J_{10} erhalten. Beim Aufnehmen von 40 g J_9 und J_{10} mit 200 ccm kaltem Wasser blieben 2,4 g $J_{9,10_a}$ unlöslich. Eingießen des

mit dem Waschwasser vereinigten Filtrats (260 ccm) in 5,2 Liter Alkohol gaben die hämolytisch unwirksame Fraktion $J_{9,10_b}$ = 28,14 g. Das Zentrifugat dieses Niederschlags wurde zum Sirup eingeengt, in 20 ccm Wasser gelöst und in 400 ccm Alkohol eingegossen. Die dadurch erhaltene Fraktion $J_{9,10_c}$ = 4,9 g wies den hämolytischen Index 500 auf. Zusatz der 3-fachen Menge Äther zum Filtrat erzeugte den Niederschlag $J_{9,10_d}$ = 1,60 g vom hämolytischen Index 500. Durch Eingengen des Filtrats von $J_{9,10_d}$ zum Sirup, Lösen in 50 ccm 99-prozent. Alkohol und Versetzen mit 150 ccm Äther wurden noch 0,88 g $J_{9,10_e}$ gleichfalls vom hämolytischen Index 500 gefällt.

C

In dem im folgenden beschriebenen Versuch 20 wurde die Darstellung saponinhaltiger Präparate auf etwas andere Weise vorgenommen.

100 g mit Äther extrahierten Tabaks wurden mit 1 Liter 90-prozent. Alkohol 1 Stunde gekocht. Es wurde heiß abgesaugt, die Lösung zum Sirup eingeengt, mit 6 ccm Wasser aufgenommen und mit 400 ccm Alkohol gefällt. Ausbeute: $J_{20_{a_1}}$ = 1,24 g hämolytisch unwirksamer Substanz.

Filtrat und Waschalkohol wurden vereinigt (465 ccm) und mit den doppelten Volumen Äther versetzt. Es entstand der schwach hämolytisch wirksame Niederschlag $J_{20_{a_2}}$ = 1,56 g, der Rutin enthielt. Eine 2-stündige Auskochung des Rückstandes der 1. Fraktion, wieder mit 1 Liter 90-prozent. Alkohol, lieferte bei gleicher Behandlung des Filtrats die ebenfalls hämolytisch unwirksame Fällung $J_{20_{b_1}}$ von 0,59 g. Auf Zusatz der 3-fachen Menge Äther zu dem mit Waschalkohol vereinigten Filtrat fielen 0,50 g $J_{20_{b_2}}$ vom hämolytischen Index 670 nieder.

Eine 3. 2-stündige Auskochung des Tabakrückstandes mit 1 Liter 80-prozent. Alkohol führte bei analoger Behandlung des Filtrats zu dem Präparat $J_{20_{c_1}}$ = 1,10 g, das ebenfalls hämolytisch unwirksam war. Zugabe der 3 fachen Menge Äther zu dem mit dem Waschalkohol vereinigten Filtrat von 450 ccm bewirkte die Fällung $J_{20_{c_2}}$ = 0,50 g vom hämolytischen Index 1700. Eine 4. 2-stündige Auskochung mit 1 Liter 80-prozent. Alkohol,

Konzentration des Filtrats zum Sirup, Aufnehmen in 6 ccm Wasser und Fällen mit 400 ccm Alkohol, lieferte die hämolytisch unwirksame Fraktion $J_{20\,d_1} = 0{,}60$ g. Das durch Ätherfällung des Filtrats erhaltene Präparat $J_{20\,d_2} = 0{,}16$ g hatte den hämolytischen Index 1000.

D

Hämolyseversuche mit verschiedenen Blutsorten

Die Präparate $J_{15,\,16_{3\,g_1}}$, $J_{15,\,16_{2\,c}}$, $J_{15,\,16_{2\,d}}$ und $J_{15,\,16_{1\,c}}$ wurden zu 0,2-prozent. Lösung in 0,9-prozent. Kochsalzlösung von zugleich m/15-Phosphatgehalt ($p_H = 7{,}3$) gelöst. Diese Lösungen wurden auf ihre hämolytische Wirkung gegenüber 1-prozent. Suspensionen der gewaschenen Blutkörperchen von Pferd, Rind, Schwein und Hammel geprüft.

Die hämolytischen Indizes sind in der folgenden Tab. II angegeben:

Tabelle II

Blutkörperchen von

Hämolytischer Index von	Pferd	Rind	Schwein	Hammel
$J_{15,\,16_{3\,g_1}}$	1700	1700	3300	1000
$J_{15,\,16_{2\,c}}$	2000	2500	4000	1700
$J_{15,\,16_{2\,d}}$	1000	1250	1700	1000
$J_{13,\,15,\,16_{1\,c}}$	1250	1250	1700	< 1000

E

Hemmung der Hämolyse durch Cholesterin

Zu den Hemmungsversuchen wurde eine 0,2-prozent. wäßrige Suspension von Cholesterin[1]) verwendet. Sie wurde hergestellt, indem eine Lösung von Cholesterin in Aceton zunächst in warmes Wasser gegossen und dann das Aceton auf dem Wasserbade vertrieben wurde.

a) 3 ccm 0,4-prozent. Lösung des Präparates $J_{15,\,16_{3\,g_1}}$ in einer 1,8-prozent. Kochsalzlösung von 2 m/15-Phosphatgehalt (p_H 7,3) wurden mit 3 ccm der 0,2-prozent. Cholesterinsuspension 16 Stunden bei 37° aufbewahrt. Sodann wurde zentrifugiert und

[1]) G. Jahnson-Blohm, Ztschr. physiol. Chem. 85, 59 (1913).

1 ccm dieser Lösung zu 1 ccm 1-prozent. Pferdeblutkörperchensuspension in Phosphatkochsalzlösung gefügt. Innerhalb 8 Stunden trat keine Hämolyse ein.

Zum Vergleich wurden 3 ccm derselben 0,4-prozent. Lösung $J_{15,16_{3\,g_1}}$ mit 3 ccm Wasser ebenfalls 16 Stunden bei 37° aufbewahrt. Dann wurden die Hämolyseversuche in gleicher Weise angestellt; nach wenigen Minuten trat vollkommene Auflösung der Blutkörperchen ein.

b) 15 ccm 1-prozent. Lösung des Präparates $J_{13,15,16_{1\,e}}$ in einer 1,8-prozent. Kochsalzlösung mit 2 m/15-Phosphatgehalt (p_H 7,3) wurden mit 15 ccm 0,2-prozent. wäßriger Cholesterinsuspension 16 Stunden bei 37° in Berührung gelassen. Sodann wurden 5 ccm zentrifugiert. Die erhaltene Lösung bewirkte innerhalb 8 Stunden keine Hämolyse.

Eine entsprechende nicht mit Cholesterin behandelte Vergleichslösung wirkte stark hämolytisch; bereits durch Zusatz von 0,4 ccm dieser Lösung zu 1 ccm Blutkörperchensuspension wurde vollständige Hämolyse erzielt.

Durch Entfernung des Cholesterins wurde auch die Hämolysehemmung aufgehoben.

20 ccm der Saponin-Cholesterinsuspension (s. oben) in der durch 16-stündige Digestion bei 37° die Bindung der Komponenten bewirkt war, wurden insgesamt 8 Stunden mit 60 ccm Xylol am Rückflußkühler gekocht. Nach je 2 Stunden wurde der größte Teil der Xylolschicht abpipettiert und durch frisches Xylol ersetzt. Zum Schluß wurde im Scheidetrichter getrennt, die wäßrige Schicht filtriert und mittels Durchleiten von Stickstoff ein geringer Rest Xylol entfernt. Diese so von Cholesterin befreite Lösung wirkte nun wieder stark hämolytisch.

Diese mühseligen Untersuchungen, bei deren Ausführung wir uns der Hilfe des Fräulein Charlotte Kühl zu erfreuen hatten, betrachten wir als Vorarbeiten zur Gewinnung von möglichst reinem Tabaksaponin.

Mitteilung aus dem Hauptlaboratorium der Borsig- und Kokswerke G. m. b. H., Borsigwerk O/S.

Über die Entstehung und Zusammensetzung des Steinkohlenteers

Von **P. Damm**

(Eingegangen am 28. März 1935)

Der Steinkohlenteer galt bis um die Mitte des vorigen Jahrhunderts als äußerst unerwünschtes und lästiges Nebenerzeugnis der Steinkohlendestillation, mit dem man nichts Rechtes anzufangen wußte und dessen Beseitigung Unannehmlichkeiten und Kosten verursachte. Man lernte ihn nur allmählich und an einzelnen Orten als Heizmaterial schätzen. Andere Mengen dienten als Ersatz für Holzteer zum Anstreichen von Holz und zur Erzeugung von Dachpappe. In sehr vorsichtiger Weise und in bescheidenem Umfange wurde hier und da auch Teer destilliert. Einen größeren Handelswert erlangte er aber nicht, da alle diese Verfahren für die zur Verfügung stehenden und ständig anwachsenden Teermengen nur einen völlig ungenügenden Abfluß boten. Erst mit der Entdeckung der Anilinfarben im Jahre 1856, deren Ausgangsstoffe Benzol, Naphthalin und Anthrazen im Teer gefunden wurden, trat ein Umschwung ein. Aus dem lästigen Nebenerzeugnis wurde ein wertvoller Rohstoff, den man überall da, wo er auftrat, zu gewinnen suchte. Die Entwicklung der Teergewinnung in Deutschland geht aus folgenden Zahlen hervor:

1900 . . .	300 000 t
1910 . . .	822 000 t
1920 . . .	830 000 t
1930 . . .	1 209 115 t

Die höchste Erzeugung wurde im Jahre 1929 mit 1 425 306 t erreicht.

Mit der wachsenden wirtschaftlichen Bedeutung ging die wissenschaftliche Erforschung des Teeres Hand in Hand. Weit über 200 chemisch reine Verbindungen wurden bisher aus dem äußerst verwickelt zusammengesetzten Teer gewonnen, und mindestens ebenso groß ist die Zahl der Stoffe, über deren Zusammensetzung und chemischen Charakter man heute noch nichts weiß.

Der Steinkohlenteer entsteht bei der trocknen Destillation der Steinkohlen, also bei ihrer Zersetzung durch Wärme unter Luftabschluß. Gewisse Teile der Kohle werden dabei flüchtig, der Hauptanteil bildet einen festen Rückstand, den Koks. Eine merkbare Zersetzung der Steinkohlen beginnt erst bei Temperaturen über 300°, sehr lebhaft wird sie im Temperaturbereich von 400—500°, während sie bei höheren Temperaturen langsam wieder abklingt. Man unterscheidet drei große Gruppen von Zersetzungserzeugnissen, nämlich Wasser, Teer und Gas. Die Hauptwasserbildung erfolgt zwischen 400 und 600°, die Teerbildung ist im wesentlichen bei 550° beendet, während die Gasbildung recht gleichmäßig bis 1000° verläuft. Will man die Zersetzungserzeugnisse in unveränderter Form erhalten, so müssen sie bei den Temperaturen, bei welchen sie entstehen, aus den Erhitzungsräumen abgeführt werden. Man bezeichnet diese Spaltstücke als primäre Zersetzungserzeugnisse und den primären Teer als Urteer. Die Menge der bei der Wärmezersetzung der Steinkohlen ausgebrachten Erzeugnisse schwankt, abhängig von den Eigenschaften der Kohlen, in sehr weiten Grenzen. So betragen z. B. die Urteerausbeuten:

bei Anthrazitkohlen . . .	1,5 %
„ Eßkohlen	3,0 %
„ Fettkohlen	5,0 %
„ Gaskohlen	8—10 %
und „ Gasflammkohlen . . .	10—14 %

Je nachdem, wie weit die Erhitzung der Steinkohlen bei der Wärmezersetzung getrieben wird, unterscheidet man:

Tieftemperaturverkokung oder Schwelung	bis 600°
Mitteltemperaturverkokung	600—800°
Hochtemperaturverkokung	800—1000°

Diese Temperaturgrenzen liegen selbstverständlich nicht starr fest, sondern können sich je nach Art der verwendeten

Kohlen oder den Betriebserfordernissen nach oben oder unten verschieben. Grundsätzlich unterscheiden sich diese drei Verfahren nur durch die Endtemperatur der Erhitzung.

Beschaffenheit und Menge des gewonnenen Teeres sind an sich von den Endtemperaturen der Verkokung unabhängig, da die Teerbildung bereits bei 550° beendet ist. Es gelingt jedoch nur im Laboratorium und bei wenigen mit bewegter Kohle arbeitenden Verfahren, den Teer wirklich in seiner ursprünglichen Beschaffenheit auszubringen. Bei allen im Großbetrieb ausgeführten Verfahren wird der Teer auf dem Wege von seiner Entstehungsstätte aus den Entgasungsräumen mehr oder minder stark überhitzt und dabei zersetzt. Erst in den letzten Jahren ist es gelungen, Klarheit über den Weg der Gase im Koksofen zu gewinnen und damit die Ursachen für Unterschiede in Ausbeuten und Eigenschaften der Teere zu finden. Sie hängen, außer von den Eigenschaften der zur Verkokung verwendeten Kohlen, in starkem Maße von den Verkokungsbedingungen ab.

Ehe auf den Verkokungsvorgang selbst eingegangen wird, muß vorausgeschickt werden, daß sich zur Herstellung von handelsüblichem Koks nur solche Kohlen eignen, die während des Erhitzens in einer bestimmten Temperaturzone erweichen. Nur Kohlen, die diese Eigenschaften besitzen, werden als Kokskohlen bezeichnet. Die Temperatur, bei welcher der Erweichungsvorgang einsetzt, liegt auch innerhalb der Klasse der Kokskohlen ganz verschieden hoch. Bei manchen Kohlen setzt die Erweichung bereits bei Temperaturen um 375° ein, bei anderen erst um 450° und darüber. Weitere Unterschiede bestehen in der Breite der Erweichungszone, also im Temperaturbereich vom Beginn der Erweichung an bis zur Wiederverfestigung der weichen Kohlenmassen. Zwischen diesen beiden Stufen des Verkokungsvorganges liegen Temperaturzonen von 25—125°. In der Erweichungszone geht die Umwandlung des Steinkohlengefüges in das Koksgefüge vor sich. Die Vorgänge, die sich in dieser Zone abspielen, sind nicht nur für die Beschaffenheit des ausgebrachten Koks, sondern auch für Art und Menge der Nebenerzeugnisse von ausschlaggebender Bedeutung. Die Erweichungszone fällt stets in den Temperaturbereich der Hauptteerbildung. Daraus ist vielfach der Schluß

gezogen worden, daß der Teer für die Koksbildung eine besondere Rolle spielt. Diese Ansicht ist falsch. Der Teer hat mit der Koksbildung überhaupt nichts zu tun. Wohl gehen Teer- und Koksbildung gemeinsam auf die Zersetzung des Steinkohlenbitumens zurück. Das Bindemittel für den Koks liefert jedoch der Zersetzungsrückstand des Bitumens, während der Teer das flüchtige Erzeugnis dieser Zersetzung ist.

In den letzten Jahren ist es gelungen, die Erweichungszone der Kohlen laboratoriumsmäßig scharf zu erfassen. Der Gedanke, die Erweichungszone zur Unterteilung des gesamten Entgasungsverlaufes beim Erhitzen der Steinkohlen zu benutzen, hat sich als außerordentlich fruchtbringend für die Kohlenchemie erwiesen. Man unterteilt den Entgasungsverlauf heute in Vorentgasung, Entgasung in der Erweichungszone und Nachentgasung. Jede dieser drei Zonen hat für die Koksbildung ihre besondere Bedeutung, und Menge und Art der in diesen Zonen abgespaltenen Zersetzungserzeugnisse lassen weitgehende Schlüsse auf das Verhalten der Steinkohlen bei der Verkokung zu. Bei der Verkokung im Großbetriebe werden diese Zonen stets durchlaufen, gleichgültig, ob es sich um Schwelung oder Hochtemperaturverkokung handelt.

Die Verkokung der Steinkohlen erfolgt in Vertikal- oder Horizontalkammern verschiedener Breite. Die Kammern werden mit Kohle gefüllt, die Erhitzung erfolgt von zwei Wandseiten her. Die an den Heizwänden liegende Kohle gelangt in kurzer Zeit auf ihre Erweichungstemperatur. Es bildet sich parallel zur Heizwand eine Zone geschmolzener Kohle, die allmählich von beiden Heizwänden her in das Innere der Kohlenfüllung wandert. Auf der den Heizwänden zugekehrten Seite dieser Zone verfestigt sich die weiche Kohle wieder, auf der inneren Seite gelangt neue Kohle zum Schmelzen. Diese wandernden Zonen bezeichnet man als plastische Zonen oder auch, aus früheren falschen Vorstellungen heraus, als Teernähte. Im Koksofen finden sich bald nach Beginn der Verkokung drei Zonen vor: 1. unveränderte Kohle zwischen den beiden plastischen Zonen, dann auf jeder Seite die plastische Zone selbst und zwischen den plastischen Zonen und den Heizwänden die Halbkoks- und Kokszonen. Mit fortschreitender Verkokung wird die Kohlenzone immer schmäler, gleichzeitig werden die

Kokszonen breiter. Sie wachsen in die Kammer hinein. Der eigentliche Verkokungsvorgang ist beendet, wenn die plastischen Zonen in der Mitte des Ofens zusammenstoßen. Jede dieser Zonen umfaßt bestimmte Temperaturbereiche: die Kohlenzone beispielsweise Temperaturen bis 400°, die Erweichungszonen Temperaturen von 400—500° und die Koks- und Halbkokszonen Temperaturen von 500—1000°. An diese Temperaturen gebunden verläuft auch die Entgasung, und zwar die Vorentgasung in der Kohlenzone, die Hauptentgasung in der Erweichungszone und die Nachentgasung in der Kokszone.

Welchen Weg nehmen nun diese Gase, um aus der Kammer zu gelangen? Die Frage war lange Zeit hindurch strittig. Heute steht fest, daß die plastischen Zonen scharf abgegrenzte Wegscheiden für die Zersetzungsgase bilden. Alles, was an Zersetzungserzeugnissen bis zur Erweichung der Kohlen entsteht, muß seinen Weg in das Innere des Kammerbesatzes nehmen (Innengase), weil die plastischen Zonen den Weg zu den Heizwänden hin abriegeln. Alles, was nach Wiederverfestigung der weichen Kohlenmassen gebildet wird, muß zu den Heizwänden wandern (Außengase), weil der Weg in das Innere ebenfalls durch die plastischen Zonen abgesperrt wird. Die in der plastischen Zone selbst gebildeten Spaltstücke strömen zum überwiegenden Teil in das Innere des Besatzes, weil die Gasundurchlässigkeit der plastischen Zone kurz vor der Wiederverfestigung der Kohlen, also an der Grenze zur Halbkokszone, am ausgeprägtesten ist. Im Koksofen gibt es demnach zwei klar abgegrenzte Gaswege, den Weg von der plastischen Zone durch das kühle Besatzinnere zum Gassammelraum und den Weg von der plastischen Zone durch den glühenden Koks an den Heizwänden entlang zum Gassammelraum. Die nach innen strömenden Gase gelangen in kühlere Zonen und erleiden deshalb keinerlei Veränderung, während die nach außen zu den Heizwänden wandernden Spaltstücke überhitzt und zersetzt werden. Es ist ohne weiteres einleuchtend, daß es für Menge und Art des ausgebrachten Teeres von ausschlaggebender Bedeutung ist, welchen Temperaturbereich die plastische Zone umfaßt. Erfolgt die Abriegelung des Gasweges bei hohen Temperaturen, so geht viel Teer in das Innere des Besatzes und bleibt zunächst vor weiterer Zersetzung verschont, erfolgt

sie bei niedrigen Temperaturen, so ist dieser Teeranteil klein, die Hauptmenge geht zu den Heizwänden und fällt der Zersetzung anheim. So ergibt sich ohne weiteres eine Erklärung für die Tatsache, daß westfälische Kohlen mit etwa 5% Urteer und oberschlesische Kohlen mit 12% Urteer nahezu gleich hohe Ausbeuten an Hochtemperaturteer geben. Bei westfälischen Kohlen tritt die Wiederverfestigung bei Temperaturen zwischen 450 und 500° ein. Die Hauptmenge des primär gebildeten Urteeres wandert in das Innere des Besatzes und bleibt vor Zersetzung bewahrt. Aus 5% Urteer entstehen 3,5% Hochtemperaturteer. Oberschlesische Kohlen verfestigen sich bei 420° bis 430°, der größte Teil des primär gebildeten Urteeres strömt deshalb zu den Heizwänden und unterliegt einer starken Zersetzung. Von 12% Urteer bleiben nur 4% Hochtemperaturteer.

Die Steinkohle selbst ist also mit zwei kennzeichnenden Eigenschaften an der Teerbildung beteiligt:

1. mit der Höhe der Urteerausbeute an sich und 2. mit der Temperaturlage der Erweichungszone im Entgasungsverlauf.

Weitere Einflüsse ergeben sich aus den Verkokungsbedingungen, vor allem aus der Verkokungstemperatur. Je höher die Temperatur der Heizwände und damit auch die Temperatur des an den Heizwänden liegenden Koks ist, desto stärker ist die Zersetzung des Gasstromes, der seinen Weg zu den Heizwänden hin nehmen muß. Das erkennt man besonders deutlich an den Ausbringezahlen für Schwelung, Mittel- und Hochtemperaturverkokung einer oberschlesischen Kohle.

Art der Verkokung Verkokungsendtemp.	Schwelung 600°	Mitteltemperatur 800°	Hochtemperatur 1000°
Koks . . . . . %	80,0	75,0	72,0
Teer . . . . . %	10,0	7,0	4,0
Gas . . . . . cbm	120	200	330

Das Abfallen der Teerausbeuten von der Schwelung zur Hochtemperaturverkokung hin ist ausschließlich eine Folge der ansteigenden Temperaturen, also der zunehmenden Zersetzung der Außengase. Die Spanne zwischen Urteerausbeuten und Hochtemperaturausbeuten ist um so größer, je höher der Anteil der Außengase bei den einzelnen Kohlen ist.

Der Einfluß der Temperaturen macht sich nun nicht nur auf dem Wege der Zersetzungsgase zum Gassammelraum geltend, sondern er setzt sich in diesem noch weiter fort. Der Gassammelraum liegt unmittelbar über der Kohlenfüllung der Kammern und wird von den Heizwänden noch mehr oder minder stark beheizt. Im Gassammelraum vereinigen sich Innen- und Außengase. Die kühlen Innengase werden durch die heißen Außengase überhitzt und fallen nun ebenfalls einer gewissen Zersetzung anheim. Die Außengase werden durch den gleichen Vorgang abgekühlt und die Zersetzung tritt zunächst zurück. Sie kann jedoch auch im Gesamtgas weiter fortschreiten, wenn der Gassammelraum groß, die Gasgeschwindigkeiten gering und die Temperaturen gleichzeitig hoch sind. Temperaturen und Gasgeschwindigkeiten im Gassammelraum kann man in gewissen Grenzen regeln. Dadurch hat man es in der Hand, die Zersetzungsvorgänge in dieser letzten Stufe zu beeinflussen. Das ist allerdings auch die einzige Möglichkeit, denn an die Verkokungstemperaturen ist man durch das Verfahren gebunden, und die gegebenen Eigenschaften der Kohlen kann man nicht ändern.

Während die Ausbeute an Urteer ausschließlich von den Kohleneigenschaften abhängt, spielen für Menge und Zusammensetzung des Mittel- und Hochtemperaturteeres Zersetzungsvorgänge während der Verkokung eine ausschlaggebende Rolle. Urteere bestehen bis zu 50% aus Phenolen oder sauren Ölen, den Rest bilden, abgesehen von geringen Mengen Basen, neutrale Öle der verschiedensten Art. Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe fehlen im Urteer fast vollständig. Sie sind ausgesprochene Erzeugnisse der sekundären Zersetzung. Benzol, Naphthalin, Anthracen und ihre Homologen sind besonders kennzeichnende Bestandteile des Hochtemperaturteeres. Die sauren Öle des Urteeres verschwinden durch Zersetzung bis auf wenige Prozente. Paraffine, die in den höher siedenden Fraktionen des Urteeres in beträchtlichen Mengen enthalten sind, werden fast restlos abgebaut. Reiner Urteer ist nahezu pechfrei; durch sekundäre Zersetzung steigt der Pechgehalt im Hochtemperaturteer bis auf 70% und darüber an. Mit zunehmender Zersetzung wächst der Gehalt des Teeres an Anfangsgliedern der aromatischen Reihe. Die homologen Benzole

werden zu Benzol abgebaut, die homologen Phenole zu Krystallcarbolsäure. Hohe Gehalte an Naphthalin sind stets ein Merkmal für weit fortgeschrittene Zersetzung. Diese Umbildungen bei der Zersetzung des Urteeres sind teils erwünscht, teils unerwünscht. Erwünscht ist die Bildung von Benzolkohlenwasserstoffen und Phenol, unerwünscht ist die Bildung von großen Mengen Pech und Naphthalin. Weitere Zersetzungserzeugnisse des Urteeres sind Kohlenstoff, der sich in Graphithäuten auf dem Koks abscheidet, und Gas. Wissenschaftliche Forschungen über den Weg der Gase im Koksofen haben heute bereits insofern zu Erfolgen geführt, als man es in der Hand hat, die Zersetzung im Gassammelraum zu beeinflussen. Sie kann in mildere Bahnen gelenkt werden, wenn sie unerwünscht stark ist, sie kann aber auch begünstigt werden, wenn die Aromatisierung noch nicht weit genug fortgeschritten ist.

Der bedeutendste Erfolg, den wissenschaftliche Untersuchungen auf diesem Gebiet gebracht haben, ist zweifellos die getrennte Absaugung der Innen- und Außengase. Man verhindert dadurch die sekundäre Zersetzung der Innengase und gewinnt einen Teer, der dem Urteer nahesteht. Die Ergebnisse des praktischen Betriebes bilden eine wertvolle Bestätigung für die heutigen Anschauungen über den Weg der Gase im Koksofen und über die Bildung des Steinkohlenteeres.

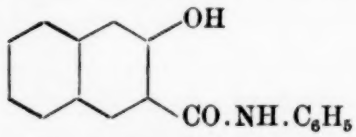
Mitteilung aus dem Hauptlaboratorium der I. G. Farbenindustrie A.-G. Ludwigshafen a. Rh.

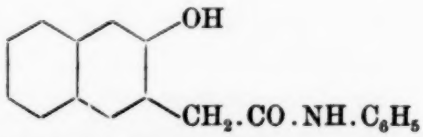
Untersuchungen über Zusammenhänge zwischen der Konstitution und der Substantivität baumwoll-affiner „Naphthole“

Von **Hans Krzikalla** und **Bernd Eistert**

(Eingegangen am 28. März 1935)

Unter den substantiven „Naphtholen“ für die Baumwollfärberei nach dem Entwicklungsverfahren ist das 2,3-Oxynaphthoesäureanilid (Formel I), allgemein unter dem Namen „Naphthol AS“ bekannt, der älteste und am meisten verwendete Vertreter. Man erklärt die gegenüber dem β-Naphthol wesentlich gesteigerte Baumwollaffinität („Substantivität“) des Naphthols AS mit der Anwesenheit der Säureamidgruppe in letzterem; durch deren starke Assoziations- und Nebenvalenzkräfte werde die relativ feste Verbindung mit der Cellulosefaser bewirkt[1]). Auf den gleichen Prinzipien beruhe auch die große Baumwollaffinität der Acylamino-anthrachinone in der Klasse der Küpenfarbstoffe.

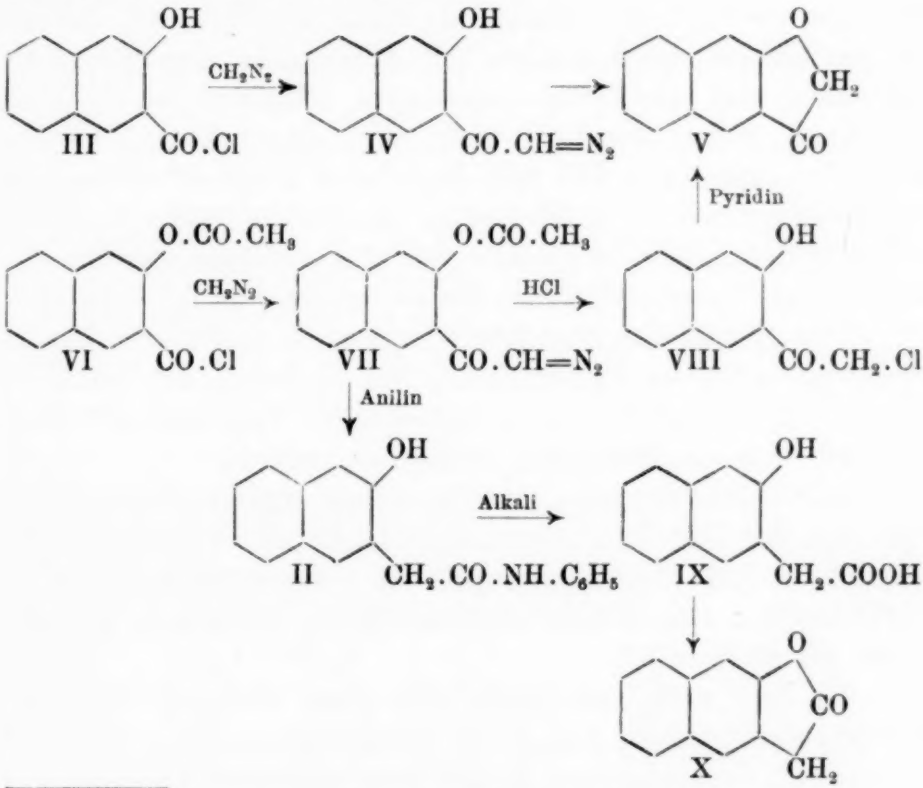
I 

II 

Im Verfolg solcher Untersuchungen über Zusammenhänge zwischen der Konstitution und der Baumwollaffinität von „Naphtholen“ interessierte es, ob das Homologe des Naphthols AS, das 2-Oxynaphthyl-3-essigsäure-anilid (Formel II), bei welchem die Säureamidgruppe vom Naphthalinkern durch ein CH_2 getrennt ist, in seiner Substantivität ebenfalls dem β-Naphthol wesentlich überlegen ist.

[1]) K. H. Meyer, Melliands Textilber. 9, 574 (1928).

Die Synthese des bisher unbekannten 2-Oxynaphthyl-3-acet-anilids wurde nach dem Verfahren von F. Arndt und B. Eistert[1]) versucht. Aus 2,3-Oxynaphthoesäure-chlorid (Formel III) wurde mit etwas mehr als 2 Mol. Diazomethan glatt, ohne daß die Oxygruppe merklich angegriffen wurde, das 2,3-Oxynaphthoyl-diazomethan (IV) erhalten. Beim Versuch, dieses durch Eintragen in siedendes Anilin in das gewünschte Anilid der homologen Säure umzulagern, wurden jedoch im wesentlichen harzige Zersetzungsprodukte erhalten, neben wenig Benzo-cumaranon-3 (V). Letzteres[2]) entsteht aus dem Diazoketon IV in quantitativer Ausbeute beim Erwärmen in indifferenten Lösungsmitteln, rascher bei Zugabe von konz. Salzsäure. Die freie phenolische Hydroxylgruppe hat also bei dem obigen Versuch rascher als das Anilin auf die Diazoketongruppe eingewirkt. Um diesen unerwünschten Einfluß auszuschalten, wurden die Versuche nunmehr in der acetylierten Reihe durchgeführt.



[1]) Ber. 68, 208 (1935), vgl. P.A. A. 69062 IVa/12 o.

[2]) Bekannt aus D.R.P. 469178.

Aus dem 2-Acetoxy-3-naphthoylchlorid (VI) und Diazomethan wurde das 2,3-Acetoxynaphthoyl-diazomethan (VII) bereitet. Dieses erleidet mit konz. Salzsäure die für Diazoketone typische Umwandlung in ein Chlorketon; das zunächst gebildete acetylierte Chlorketon wird jedoch unter der Einwirkung überschüssiger Salzsäure rasch zum 2-Oxy-3-chloraceto-naphthalin (VIII) verseift, welches in saurem Medium beständig ist und erst durch Erwärmen mit Pyridin in das oben erwähnte Benzo-cumaranon-3(V) übergeht. Damit ist zugleich erwiesen, daß die oben erwähnte Umwandlung des Oxy-diazoketons IV in das Cumaranonderivat auch bei Gegenwart von Salzsäure auf einer direkten Einwirkung des phenolischen Hydroxyls auf die Diazogruppe beruht.

Das acetylierte Diazoketon (VII) gibt beim Eintragen in siedendes Anilin das gewünschte 2-Oxynaphthyl-3-acetanilid (II), wobei gleichzeitig die Acetylgruppe abgespalten wird. Seine Konstitution geht, abgesehen von den Resultaten der Analyse und der Molekulargewichts-Bestimmung, daraus hervor, daß es durch Kochen mit Alkalilauge ziemlich rasch zu Anilin und einer Oxy-carbonsäure verseifbar ist. Die so erhaltene, bisher ebenfalls nicht zugängliche 2-Oxy-naphthyl-3-essigsäure (IX) läßt sich durch Erhitzen mit wasserentziehenden Mitteln in ihr Lacton, das Benzo-cumaranon-2 (X), überführen, welches mit dem oben beschriebenen, aus dem Diazoketon (IV) direkt erhaltenen Benzo-cumaranon-3 (V) isomer ist.

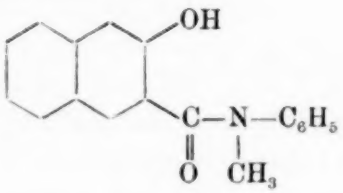
Das „Homo-Naphthol AS“ (II) gibt mit diazotierten Basen durchweg gelbere Farbstoffe als das Naphthol AS; die Färbungen stehen hinter den entsprechenden Naphthol AS-Färbungen in ihren Echtheiten wesentlich zurück.

Für unsere eingangs gestellte Frage ergab sich das Resultat, daß das Dazwischentreten der CH_2-Gruppe zwischen Naphthalinkern und Säureamidgruppe die Substantivität erheblich herabsetzt: Das Homo-Naphthol AS ist nicht viel substantiver als β-Naphthol.

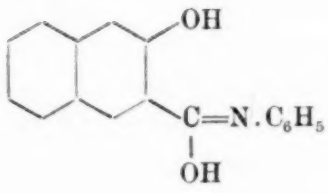
Es liegt nahe, als Grund für diese Wirkung der CH_2-Gruppe anzunehmen, daß sie die durch das ganze Molekül hindurch fortlaufende Kette konjugierter Doppelbindungen unterbricht, die sich beim Naphthol AS selbst infolge der Desmotropiemöglichkeit der CO–NH-Gruppe ausbilden

kann. Für das Auftreten von Substantivität genügt indes das konstitutionelle Merkmal, daß sich eine ununterbrochen fortlaufende Konjugationskette herausbilden kann, noch nicht, denn auch das N-Methylderivat des Naphthol AS, das 2,3-Oxynaphthoesäure-methylanilid (XI), besitzt nur eine recht schwache Substantivität[1]), obwohl die CO—N(CH_3)-Gruppe in ähnlicher Weise zur Desmotropie [d. h. zur Bindungsverlagerung in Richtung auf einen Lactim–Betainzustand —C(O′)=N(CH_3)$^+$—] befähigt ist wie die CO—NH-Gruppe[1]). Es ist daher wichtig, wie schon K. H. Meyer[2]) betonte, daß die Carbonamidgruppe in freier Form vorliegt, und man wird, um den Unterschied gegenüber dem N-Methylderivat zu verstehen, zu der Ansicht geführt, daß die Carbonamidgruppe im Naphthol AS (und in analogen substantiven Verbindungen) nicht nur in der desmotropen Lactim-Betainform —C(O′)=NH$^+$—, sondern als richtiges Enol —C(OH)=N— vorliegt, daß somit also dem Naphthol AS die Formel XII (statt I) zukommt.

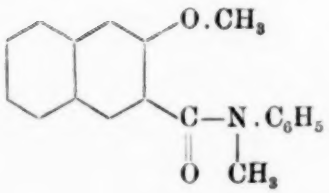
XI



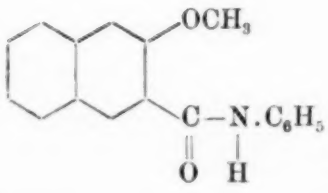
XII



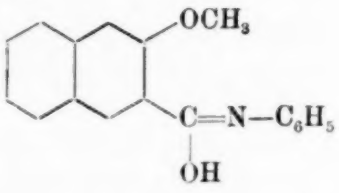
XIII



XIV

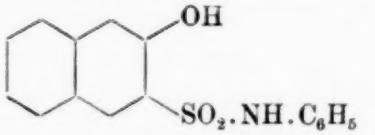


XV



[1]) F. Arndt u. H. Scholz, Ann. Chem. **510**, 64 (1934).
[2]) Vgl. Anm. 1, S. 50.

Es wurde versucht, diese Ansicht nach einer Methode zu beweisen, wie sie H. Biltz und F. Max[1]) bei der Frage nach dem Sitz der aciden Wasserstoffatome in der Harnsäure verwandten, nämlich durch Umsetzung mit Diazomethan. Das Naphthol AS liefert jedoch mit Diazomethan selbst bei Gegenwart von etwas Wasser[2]) (oder Methanol) lediglich das 2-Methoxy-3-naphthoesäure-anilid XIV bzw. XV; das H-Atom der Carbonamidgruppe ist also nicht acid genug, um mit Diazomethan zu reagieren. Für die Annahme verschiedener Konstitution des Naphthol AS und seines N-Methylderivats(XI) spricht jedoch auch die ganz verschiedene Löslichkeit der beiden Körper: Während Naphthol AS in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich ist, löst sich das N-Methylderivat in Alkohol, Benzol usw. ziemlich leicht. Diese Verhältnisse wiederholen sich in der am 2-ständigen Hydroxyl methylierten Reihe: Das 2-Methoxy-3-naphthoesäure-anilid ist wenig löslich, während das N-Methylderivat XIII, welches aus dem 2,3-Oxynaphthoesäuremethylanilid mit Diazomethan oder Dimethylsulfat erhältlich ist, in den meisten Solventien spielend löslich ist.

XVI 

Eine Stütze erfährt die hier vertretene Ansicht noch in der Tatsache, daß das 2-Naphthol-3-sulfanilid[3]) XVI trotz seiner von seinen Entdeckern betonten „engen Analogie zum Naphthol AS“ keine Substantivität besitzt. Die Sulfonamidgruppe ist zwar acid, und die üblichen Formeln lassen auch hier die Ausbildung eines fortlaufenden Systems konjugierter Doppelbindungen zu, doch ist die SO_2—NH-Gruppe nach den Befunden von F. Arndt[4]) zu keiner Desmotropie fähig, in Übereinstimmung mit den Voraussagen der Oktetttheorie, nach welcher die SO_2-Gruppe keine doppelt-, sondern nur „semipolar“-gebundene O-Atome enthält.

[1]) H. Biltz u. F. Max, Ber. **53**, 2327 (1920).
[2]) H. Biltz u. H. Paetzold, Ann. Chem. **433**, 73 (1923).
[3]) Holt u. Mason, Journ. chem. Soc., London **1931**, 377.
[4]) F. Arndt u. K. Martius, Ann. Chem. **499**, 244 (1932); F. Arndt u. H. Scholz, Ber. **66**, 1012 (1933).

Die SO_2—NH-Gruppe unterbricht die Konjugationskette also in ähnlicher Weise wie eine CH_2-Gruppe, so daß auch das 2-Naphthol-3-sulfanilid keine wesentlich größere Baumwollaffinität besitzen kann als das β-Naphthol.

Zum Schluß sei ausdrücklich bemerkt, daß die angestellten Überlegungen nur in der Reihe der in Stellung 3 substituierten β-Naphthole gelten; für andere Körper kommen, auch wenn in ihnen eine fortlaufende Konjugationskette vorliegt bzw. sich ausbilden kann, zur Erzielung von Baumwollaffinität noch weitere Erfordernisse hinzu, auf die hier nicht eingegangen werden soll.

Beschreibung der Versuche

2,3-Oxynaphthoyl-diazomethan (IV): 21 g 2,3-Oxynaphthoesäurechlorid[1]) werden bei 0—5° in eine aus 35 g Nitrosomethylharnstoff, 500 ccm Äther und 80 ccm 40-prozent. Kalilauge hergestellte Diazomethanlösung[2]) portionsweise ziemlich rasch eingetragen. Sofort setzt lebhafte Stickstoffentwicklung ein. Nach 10 Minuten wird bei vermindertem Druck bei Zimmertemperatur auf etwa $^1/_4$ des ursprünglichen Volums eingeengt. Kühlt man dann mit Kältemischung ab und impft an, dann krystallisiert der größte Teil des Diazoketons in derben, gelben Kryställchen aus. Ausbeute 18 g. Schmp. 128—129° (Zers.). Verpufft beim Erhitzen auf dem Spatel.

$C_{12}H_8O_2N_2$ Ber. N 13,1 Gef. N 12,8

Benzo-cumaranon-3 (V): Entsteht bei längerem Kochen des soeben beschriebenen Diazoketons in Alkohol, Eisessig oder Xylol, rascher bei Einwirkung von Mineralsäure: 5 g 2,3-Oxynaphthoyldiazomethan werden in 50 ccm Alkohol unter Erwärmen gelöst. Man gibt tropfenweise einige Kubikzentimeter konz. Salzsäure hinzu und erwärmt bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung. Dann wird mit Wasser verdünnt und der krystalline Niederschlag aus Alkohol umkrystallisiert. Gelbliche Schuppen, Schmp. 148°. Ausbeute 2,8 g. In konz. Schwefel-

[1]) H. Meyer, Monatsh. Chem. **22**, 791 (1904). Wir fanden den Schmelzpunkt eines in Benzin (Sdp. 120—180°) mit wenig mehr als der berechneten Menge Thionylchlorid hergestellten Produktes zu 100—101°.

[2]) F. Arndt u. J. Amende, Angew. Chem. **43**, 444 (1930). Vgl. Ber. **68**, 203 (1935). Das CH_2N_2 wird nicht destilliert.

säure mit intensiv carmoisinroter Farbe löslich, genau wie ein Vergleichspräparat.

$C_{12}H_8O_2$ Ber. C 78,3 H 4,4 Gef. C 78,5 H 4,6

Beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit Alkali tritt Braunfärbung und Verharzung ein.

2, 3-Acetoxynaphthoyl-diazomethan (VII): 25 g 2-Acetoxy-3-naphthoesäure-chlorid[1]) werden in die wie oben hergestellte ätherische Diazomethanlösung aus 35 g Nitrosomethylharnstoff portionsweise eingetragen. Unter lebhafter Stickstoffentwicklung löst sich das Säurechlorid; gleichzeitig beginnt das Diazoketon auszukrystallisieren. Man läßt $^1/_4$ Stunde bei Raumtemperatur stehen, kühlt dann 1 Stunde auf etwa -15^0 ab und saugt ab. Ausbeute 23 g. Hellgelbe Nädelchen, Schmelzpunkt 122—123° (Zers.). Verpufft beim Erhitzen auf dem Spatel.

$C_{14}H_{10}O_3N_2$ Ber. N 11,0 Gef. N 10,9

2-Oxy-3-chloraceto-naphthalin (VIII): Man löst 5 g des acetylierten Diazoketons in 50 ccm Eisessig und fügt bei gewöhnlicher Temperatur tropfenweise 5 ccm konz. Salzsäure hinzu. Nach Beendigung der Gasentwicklung setzt man weitere 5 ccm konz. Salzsäure hinzu und kocht, bis eine Probe beim Verdünnen mit Wasser krystallin wird. Man gießt dann alles in Wasser, saugt ab und krystallisiert aus Alkohol um. Gelbe Blättchen, Schmp. 151°. Ausbeute 4,2 g. Die Analyse zeigt, daß außer dem Ersatz des Diazostickstoffs durch H—Cl noch Ent-acetylierung erfolgt ist, ohne daß gleichzeitig Ringschluß zum Benzo-cumaranon-3 eintrat:

$C_{12}H_9O_2Cl$	Ber. C 65,3	H 4,1	Cl 16,1
	Gef. „ 65,6	„ 4,3	„ 16,1

Durch Erwärmen mit Pyridin erhält man aus diesem Chlorketon das oben beschriebene Benzo-cumaranon-3 (V).

2-Oxynaphthyl-3-essigsäure-anilid (II): 10 g 2,3-Acetoxynaphthoyl-diazomethan werden portionsweise in 30 g siedendes Anilin eingetragen, wobei man jeweils die heftige Reaktion abwartet. Man hält noch kurz am Sieden und läßt

[1]) Anschütz, Ann. Chem. **367**, 253 (1909). Wir führten die Darstellung mit Thionylchlorid durch statt mit PCl_5 und fanden den Schmelzpunkt des Chlorids zu 98° (statt 89°).

dann erkalten. Dabei beginnt das Anilid bereits auszukrystallisieren. Man gießt alles in verdünnte Salzsäure, saugt den Niederschlag ab und krystallisiert aus Alkohol oder Eisessig unter Zusatz von Tierkohle um. Gelbliche Schüppchen, Schmelzpunkt 215—216°; Ausbeute 7,1 g. Die Verbindung löst sich in kalter Natronlauge und wird daraus mit Essigsäure unverändert ausgefällt, stellt also das freie Naphthol dar. Die Lösung in Natronlauge ist fast farblos.

$C_{18}H_{15}O_2N$	Ber.	C 77,9	H 5,5	N 5,1
	Gef.	„ 77,8	„ 5,5	„ 5,1

2-Oxynaphthyl-3-essigsäure (IX): 10 g des Anilids werden mit 100 ccm 40-prozent. Kalilauge 3 Stunden lang am Rückfluß gekocht. Man verdünnt dann das (stark nach Anilin riechende) Gemisch mit Wasser, wobei sich alles klar löst, und säuert mit Salzsäure an. Man krystallisiert die farblose krystalline Masse aus Alkohol um. Große Blättchen, die beim Erhitzen ab 150° sintern und gegen 240° verkohlen. Sie stellen das Monohydrat der Säure dar.

$C_{12}H_{10}O_3 + H_2O$ Ber. C 65,42 H 5,50 Gef. C 65,21 H 5,22

In heißem Wasser ziemlich leicht löslich. Beim Erwärmen mit Sodalösung bildet sich das Natriumsalz, das beim Erkalten in weißen Schüppchen auskrystallisiert. Es löst sich in mehr Wasser; beim Ansäuern fällt wieder das Hydrat der Oxysäure aus.

Mit diazotiertem p-Nitranilin erhält man einen roten Farbstoff, der blauen Dichroismus zeigt. Der Verbrauch an diazotiertem Nitranilin ergibt für das Hydrat der Oxysäure das Mol.-Gew. 220 (theor. 220,1).

Lacton der 2-Oxy-naphthyl-3-essigsäure = Benzo-cumaranon-2 (X)

5 g 2-Oxynaphthyl-3-essigsäure-Hydrat werden fein verrieben, in 200 ccm Xylol suspendiert und nach Zugabe von 8 g Phosphorpentoxyd $^3/_4$ Stunden im Ölbad zum Sieden erhitzt. Man gießt die (schwach fluorescierende) Xylolschicht vom braunen Bodensatz ab, kocht letzteren nochmals mit etwas Xylol aus, erwärmt die vereinigten Xylollösungen kurz mit Tierkohle, filtriert und verdampft das Xylol im Vakuum. Der

Rückstand erstarrt strahlig zu einer krystallinen Masse, die auf Ton abgepreßt, mit Petroläther gewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet wird. Ausbeute 3,6 g. Schmp. 128 bis 129° (unter schwacher Rotfärbung). In konz. Schwefelsäure farblos löslich.

$C_{12}H_8O_3$ Ber. C 78,3 H 4,4 Gef. C 78,6 H 4,6

Durch kurzes Erwärmen der alkoholischen Lösung mit etwas Natronlauge wird der Ring geöffnet. Die beim Verdünnen mit Wasser erhaltene klare Lösung gibt beim Ansäuern das Hydrat der 2-Oxynaphthyl-3-essigsäure zurück.

2,3-Methoxy-naphthoesäure-N-methyl-anilid(XIII): 10 g 2,3-Oxy-naphthoesäure-N-methyl-anilid[1]) werden in 100 ccm Methanol gelöst und in eine ätherische Lösung von überschüssigem Diazomethan eingetragen. Sofort setzt lebhafte Stickstoffentwicklung ein. Nach 1 Stunde wurde filtriert und zur Trockne verdampft. Der Rückstand war ein gelbliches Harz, das erst nach langer Zeit erstarrte. Rascher erfolgte Krystallisation beim langsamen Eindunsten der Ätherlösung über Schwefelsäure. Farblose, derbe Krystalle, Schmp. 96—97°. In den meisten Lösungsmitteln sehr leicht löslich.

$C_{19}H_{17}O_2N$	Ber.	C 78,32	H 5,89	N 4,81	OCH_3 10,7
	Gef.	„ 77,97	„ 5,84	„ 4,84	„ 10,6

2-Methoxy-3-naphthoesäure-anilid (XIV bzw. XV): Man trägt eine Suspension von 10 g Naphthol AS in 100 ccm Methanol in eine ätherische Lösung von überschüssigem Diazomethan ein. Nach kurzer Zeit ist unter Stickstoffentwicklung alles gelöst. Man dampft zur Trockne und krystallisiert aus Benzin (Sdp. 120—180°) um. Glitzernde farblose Kryställchen, Schmp. 154°. Ausbeute 10,2 g. Kaum löslich in Methanol.

$C_{18}H_{15}O_2N$	Ber.	C 77,95	H 5,46	N 5,06	OCH_3 11,2
	Gef.	„ 78,18	„ 5,26	„ 5,00	„ 11,4

[1]) Rosenberg, Ber. 25, 3635 (1892).

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität zu Breslau

Über 4-Hydrazino-chinaldine

Von **Ernst Koenigs** und **Maria von Loesch**

(Eingegangen am 3. April 1935)

Da zu Versuchen im hiesigen Institut γ-Chinolyl-hydrazine gebraucht wurden, hatten wir das 4-Hydrazino-chinaldin nach den Angaben von Marckwald und Chain[1]) durch Einwirken von Hydrazinhydrat auf 4-Chlor-chinaldin bei 150° dargestellt und einen Stoff mit den angegebenen Eigenschaften erhalten. Zur Gewinnung des 6-Methoxyderivates glaubten wir mildere Bedingungen anwenden zu sollen und erhitzten den entsprechenden Chlorkörper auf dem Wasserbade mit 5 Teilen Hydrazinhydrat und 5 Teilen Alkohol. Das so gewonnene Hydrazin war in seinem Verhalten so verschieden von dem Stoff von Marckwald und Chain, daß wir uns veranlaßt sahen, auch auf das 4-Chlor-chinaldin unter den milderen Bedingungen Hydrazinhydrat einwirken zu lassen. Wir erhielten so ein Isomeres des Stoffes von Marckwald und Chain, das unserem 4-Hydrazino-6-methoxy-chinaldin vollkommen glich, während umgekehrt aus dem 4-Chlor-6-methoxy-chinaldin mit Hydrazinhydrat bei 150° ein Isomeres zu unserem Hydrazin entstand, das dem Stoff von Marckwald und Chain weitgehend ähnelte. Auch aus dem 4-Chlor-6-äthoxy-chinaldin ließen sich in gleicher Weise 2 isomere Reaktionsprodukte erhalten.

Aus den 4-Chlor-chinaldinen entstehen also durch Einwirken von Hydrazinhydrat je nach den Reaktionsbedingungen 2 isomere Produkte; eine der beiden Reaktionen muß demnach anomal verlaufen. Es gelang uns festzustellen, daß die bei

[1]) W. Marckwald u. M. Chain, Ber. **33**, 1898 (1900).

Wasserbadtemperatur dargestellten Stoffe die Hydrazine sind, während das seinerzeit von Marckwald und Chain gewonnene Produkt ein Isomeres sein muß, obschon die von diesen Forschern beschriebenen Kondensationsprodukte eindeutig den Charakter des Stoffes als Hydrazin zu beweisen scheinen. Unsere Hydrazine lassen sich glatt zu den Amino-chinaldinen reduzieren, die auf diesem Wege bequem zugänglich sind; die Stoffe nach Marckwald und Chain werden durch Behandeln mit Zink und Salzsäure nicht verändert. In saurer Lösung wurden unsere Hydrazine durch Kupfersulfat unter lebhafter Gasentwicklung zersetzt und nach einiger Zeit war bei dem Erhitzen der alkalisch gemachten Lösungen der Geruch der betreffenden Chinaldine deutlich wahrzunehmen; dagegen gab der Stoff von Marckwald und Chain unter den gleichen Bedingungen keine Gasentwicklung, wohl aber ein schönes Doppelsalz, aus dem die Base unverändert wieder gewonnen werden konnte. Bemerkenswert ist auch, daß die Basen nach Marckwald und Chain an der Luft durchaus beständig, unsere aber ziemlich zersetzlich sind.

Welche Formel dem Stoff von Marckwald und Chain zukommt, können wir nicht sagen; es muß wohl ein Diamin vorliegen. Da die Substanz recht glatt mit Aldehyden und Ketonen unter Wasseraustritt reagiert, liegt es nahe an ein o- oder peri-Diamin zu denken. Das 3,4-Diamin ist bekannt. Wir haben es zum Vergleich dargestellt; es ist mit dem Marckwaldschen Stoff nicht identisch. Nach unseren Untersuchungen[1]) scheint ihm aber auch nicht die Formel des 4,5-Diamins zuzukommen.

Erwähnen möchten wir noch das auffällige Verhalten der Diamine nach Marckwald gegen salpetrige Säure. Während unsere Hydrazine Azide lieferten, die dem γ-Pyridyl-azid[2]) ähnelten, gaben diese Diamine zunächst Stoffe von der Zusammensetzung des Azids bzw. eines Triazols, die aber kaum basischen und gar keinen sauren Charakter zeigten. Beim Erhitzen werden sie oberhalb des Schmelzpunkts wieder fest, um endlich sehr viel höher zu schmelzen. Wahrscheinlich

[1]) M. v. Loesch, Diss. Breslau 1933.
[2]) H. Partale, Diss. Breslau 1929.

findet beim Erhitzen dieselbe Umlagerung statt, wie bei längerem Kochen mit Säuren oder Laugen. Hierbei ging das primäre Einwirkungsprodukt mit gelber Farbe in Lösung, und nun hatte es sich in ein isomeres Produkt umgelagert, das mit Säuren und Laugen ziemlich beständige Salze bildete. Das sind Eigenschaften, wie man sie bei einem Triazol der Chinolinreihe erwarten durfte. Dies ist aber nach dem weiter oben über die Konstitution des Diamins Gesagten nicht anzunehmen. Da für die Formeln der mit salpetriger Säure entstehenden Stoffe kein positiver Anhaltspunkt vorliegt, haben wir uns begnügt, dieselben Produkte I und II zu nennen.

Wir haben noch festgestellt, daß das α-Chlorlepidin sowohl bei dem Erhitzen mit Hydrazinhydrat im Rohr wie bei dem Kochen mit alkoholischer Hydrazinlösung das gleiche Produkt, und zwar das bereits bekannte Hydrazin, liefert.

Zum Schlusse möchten wir noch Herrn Hans Bueren unsern Dank für seine wertvolle Unterstützung aussprechen.

Beschreibung der Versuche

4-Hydrazino-chinaldin

10 g 4-Chlor-chinaldin wurden mit 50 ccm Hydrazinhydrat und 50 ccm absolutem Alkohol 8 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Einengen auf dem Wasserbade wurde die Lösung wiederholt mit wenig Alkohol aufgenommen und wiederum eingedampft, bis die Hauptmenge des überschüssigen Hydrazinhydrats verjagt war. Nach dem Erkalten schieden sich schöne Nadeln ab, die abgesaugt und mit Äther und Ligroin gewaschen wurden. Ausbeute 9 g. Zur völligen Reinigung wurde in Chloroform gelöst und mit Ligroin gefällt; Nadeln, Schmp. 200° u. Zers. nach vorherigem Sintern.

Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Äther und Ligroin. An der Luft sowie in der wäßrigen oder alkoholischen Lösung zersetzt sich der Stoff ziemlich leicht. Die saure wäßrige Lösung reduziert in der Wärme Kupfersulfat unter Gasentwicklung.

0,1223 g Subst.: 0,3098 g CO_2, 0,0705 g H_2O. — 0,0992 g Subst.: 21,4 ccm N (20°, 745 mm).

$C_{10}H_{11}N_3$	Ber. C 69,32	H 6,41	N 24,28
	Gef. „ 69,08	„ 6,45	„ 24,11

Leichter läßt sich das Hydrazin als Sulfat gewinnen, das in kaltem Wasser schwer löslich und vollkommen haltbar ist. Nach Verjagen des Alkohols und der Hauptmenge des Hydrazinhydrats wurde das Reaktionsgemenge heiß in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure gelöst und heiß filtriert; nach dem Erkalten krystallisierte das Sulfat in feinen Nadeln, Schmelzpunkt 284—285° u. Zers.

Das Chlorid schied sich beim Einengen aus der alkoholisch salzsauren Lösung ab; Prismen vom Schmp. 306° u. Zers.

Pikrat, gelbe Prismen aus Alkohol; Schmp. 204° u. Zers.

Gibt man Benzaldehyd zu einer alkoholischen Lösung des Hydrazins, so krystallisiert die schwer lösliche Benzylidenverbindung aus; Täfelchen vom Schmp. 259° u. Zers.

4-Chinaldyl-azid

0,9 g 4-Hydrazino-chinaldin wurden in 10 ccm Eisessig gelöst, mit einer wäßrigen Lösung von 0,5 g Natriumnitrit versetzt und nach einigem Stehen kurz aufgekocht. Durch Natronlauge wurde das Azid gefällt und durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol unter Zugabe von wenig Tierkohle gereinigt.

Das Azid ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin, schwer löslich in Wasser. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert es in Nadeln, die 2 Krystallwasser enthalten und bei 78° schmelzen. Über konz. Schwefelsäure gibt es allmählich sein Krystallwasser zum größeren Teil ab; es ist leicht flüchtig und verpufft beim Erhitzen.

0,1240 g Subst.: 0,2467 g CO_2, 0,0628 g H_2O. — 0,0976 g Subst.: 22,5 ccm N (23°, 755 mm).

$C_{10}H_8N_4.2H_2O$	Ber.	C 54,52	H 5,50	N 25,46
	Gef.	„ 54,26	„ 5,67	„ 25,71

Pikrat, kleine gelbe Krystalle aus Alkohol; Schmp. 181° u. Zers.

4-Amino-chinaldin

Das aus 6 g 4-Chlor-chinaldin gewonnene 4-Hydrazino-chinaldin-sulfat wurde noch feucht in 100 ccm heißes Wasser gegeben, mit 7 g Zinkstaub versetzt, und innerhalb 2 Stunden unter gelindem Sieden 100 ccm 2 n-Schwefelsäure zugetropft.

Nun wurde die Lösung vom unangegriffenen Zink abfiltriert, und nach dem Erkalten überschüssige Natronlauge zugefügt, wobei sich das Amin in Flocken abschied. Durch Lösen in Alkohol, Filtrieren von etwas Zinkoxyd und Fällen der eingeengten Lösung mit Wasser wurde das Amin rein erhalten. Ausbeute 4,1 g. Schmp. 163°; ein Mischschmelzpunkt mit dem nach Ephraim[1]) dargestellten Produkt ergab keine Depression.

4-Hydrazino-6-methoxy-chinaldin

9 g 4-Chlor-6-methoxy-chinaldin wurden mit 45 ccm Hydrazinhydrat und 45 ccm Alkohol 10 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten schieden sich derbe Krystalle aus, die filtriert und mit kaltem Wasser gewaschen wurden. Ausbeute 7,5 g.

Prismen aus heißem Wasser; Schmp. 208°; leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Chloroform, weniger in Benzol und Äther, schwer löslich in Ligroin und kaltem Wasser.

0,1346 g Subst.: 0,3194 g CO_2, 0,0786 g H_2O. — 0,1049 g Subst.: 19,2 ccm N (23°, 753 mm).

$C_{11}H_{13}ON_3$	Ber.	C 64,99	H 6,45	N 20,69
	Gef.	„ 64,72	„ 6,53	„ 20,36

Das Sulfat ist schwer löslich in kaltem Wasser und krystallisiert in feinen gelblichen Prismen vom Schmp. 310° u. Zers.

Pikrat, kleine gelbe Krystalle aus Alkohol; Zersetzung bei 191°.

Die salzsaure Lösung des Hydrazins gab mit Kupfersulfat beim Erwärmen eine lebhafte Gasentwicklung.

6-Methoxy-4-chinaldyl-azid

1 g 4-Hydrazino-6-methoxy-chinaldin wurde in 7 ccm Eisessig gelöst und allmählich mit einer wäßrigen Lösung von 0,5 g Natriumnitrit versetzt und kurz aufgekocht. Nach dem Erkalten wurde das Azid durch Natronlauge in Form hellbrauner Nadeln gefällt. Ausbeute 0,7 g; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Ligroin und heißem, schwer in kaltem Wasser.

[1]) J. Ephraim, Ber. 26, 2228 (1893).

Durch schnelles Abkühlen einer wäßrigen, mit etwas Alkohol versetzten Lösung wurden schöne, schwach gefärbte Nadeln gewonnen, die noch ein Krystallwasser enthalten und lufttrocken bei 106—107° schmelzen.

0,1388 g Subst.: 0,2895 g CO_2, 0,0668 g H_2O.

$C_{11}H_{10}ON_4.H_2O$ Ber. C 56,87 H 5,21 Gef. C 56,88 H 5,39

Der Stoff verliert sein Krystallwasser großenteils im Vakuum über Schwefelsäure. Läßt man die wäßrig-alkoholische Lösung langsam erkalten, so scheint er mit 2 Mol Wasser zu krystallisieren; er war nach der Analyse aber nicht einheitlich.

Hydrochlorid aus alkoholischer Salzsäure durch Fällen mit Äther; schöne gelbe, häufig büschelförmig angeordnete Nadeln; Zersetzung bei 195°.

0,0937 g Subst.: 18,3 ccm (19°, 745 mm).

$C_{11}H_{11}ON_4Cl$ Ber. N 22,36 Gef. N 21,93

4-Amino-6-methoxy-chinaldin

3 g 4-Hydrazino-6-methoxy-chinaldin-sulfat wurden mit 3 g Zinkstaub und 40 ccm 2 n-Schwefelsäure, wie beim 4-Hydrazino-chinaldin angegeben, reduziert. Das mit Natronlauge gefällte Reaktionsprodukt wurde mit Alkohol aufgenommen, von Resten von Zinkoxyd filtriert und nach dem Einengen durch vorsichtige Zugabe von Wasser gefällt. Farblose Blättchen; aus etwa 10 Teilen Alkohol krystallisieren schöne, sargdeckelförmige Prismen. Schmp. 211—213°. Ausbeute 1,4 g.

Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, mäßig löslich in Äther und heißem Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin.

3,704 mg Subst.: 0,488 ccm N (23°, 756 mm).

$C_{11}H_{12}ON_2$ Ber. N 14,90 Gef. N 15,11

Pikrat, aus Alkohol feine gelbe Nadeln; Schmp. 250° u. Zers. nach vorherigem Sintern.

4-Hydrazino-6-äthoxy-chinaldin

3 g 4-Chlor-6-äthoxy-chinaldin wurden mit 15 ccm Hydrazinhydrat und 15 ccm Alkohol 20 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Verjagen des Alkohols schieden sich reichlich Krystalle ab, die filtriert und mit Wasser gewaschen wurden. Ausbeute 2,9 g.

Ziemlich löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, kaum löslich in Wasser, Äther und Ligroin. In Lösung zersetzt sich das Hydrazin an der Luft ziemlich schnell; aus wäßrigem Alkohol lange grünliche Nadeln, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten, doch scheint die lufttrockne Substanz außerdem noch etwas Wasser hartnäckig festzuhalten; Schmp. 180°.

0,1012 g Subst.: 0,2246 g CO_2, 0,0698 g H_2O.

$C_{12}H_{15}ON_3.H_2O$ Ber. C 61,22 H 7,29 Gef. C 60,53 H 7,72

Die wasserfreie Base konnten wir nicht rein gewinnen.

Das Sulfat ist schwer löslich in kaltem Wasser, wenn auch etwas leichter als das des Hydrazino-chinaldins; feine, etwas bräunlich gefärbte Prismen; Schmp. 276° u. Zers.

Hydrochlorid durch Einengen der alkoholischen, salzsauren Lösung; in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich; aus Alkohol glänzende, braungelbe Nadeln; Zersetzung bei 300°.

0,1009 g Subst.: 12,9 ccm N (22°, 749 mm).

$C_{12}H_{17}ON_3Cl_2$ Ber. N 14,49 Gef. N 14,21

Pikrat, aus Alkohol gelbe Kryställchen; Zersetzung bei 193°.

6-Äthoxy-4-chinaldyl-azid

0,5 g salzsaures 4-Hydrazino-6-äthoxy-chinaldin wurden in 5 ccm verdünnter Salzsäure gelöst und eine wäßrige Lösung von 0,3 g Natriumnitrit unter Eiskühlung allmählich zugegeben; auf Zusatz von Natronlauge fiel das Azid in annähernd theoretischer Ausbeute aus; sehr schwer löslich in Wasser, leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln; aus Wasser Nadeln, aus wenig Alkohol Pyramiden, die im Exsiccator verwittern und dann bei 108° schmelzen.

0,1281 g Subst.: 0,2951 g CO_2, 0,0634 g H_2O.

$C_{12}H_{12}ON_4$ Ber. C 63,13 H 5,30 Gef. C 62,83 H 5,54

Pikrat, gelbe Nadeln, aus viel heißem Alkohol; Zersetzung bei 183°.

0,1101 g Subst.: 21,0 ccm N (20°, 754 mm).

$C_{18}H_{15}O_8N_7$ Ber. N 21,45 Gef. N 21,58

Diamino-chinaldin von Marckwald und Chain

10 g 4-Chlor-chinaldin wurden nach der Vorschrift von Marckwald und Chain 5 Stunden mit 30 g Hydrazinhydrat

im Einschmelzrohr auf 150° erhitzt. Ausbeute 8,7 g; Schmelzpunkt nach Umkrystallisieren aus Wasser etwas höher als angegeben, bei 122°.

0,0984 g Subst.: 21,6 ccm N (23°, 754 mm).

$C_{10}H_{11}N_3$ Ber. N 24,28 Gef. N 24,45

Durch Kochen mit Zinkstaub und Salzsäure wurde der Stoff im Gegensatz zu dem Hydrazino-chinaldin nicht verändert.

Mit Kupfersulfat gab eine Lösung der Substanz in wenig verdünnter Salzsäure beim Erwärmen keine Gasentwicklung; dagegen krystallisierten nach dem Erkalten schöne grüne, metallisch glänzende Blättchen aus, die mit Ammoniak wieder das Diamin gaben. Auch eine Lösung des Diamins in 50-proz. Essigsäure gab mit Kupferacetat keine Gasentwicklung.

Einwirkung von salpetriger Säure

2 g des Marckwaldschen Diamins, in 20 ccm Eisessig gelöst, wurden mit einer Lösung von 1 g Natriumnitrit in möglichst wenig Wasser versetzt. Auf Zufügen von Natronlauge fielen weiße Nadeln. Ausbeute 2 g.

Wurde die Nitritlösung zu der Lösung des Diamins in überschüssiger Salzsäure gegeben, so schied sich sofort der neue Stoff (Produkt I) ab; leicht löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich schwer löslich in Ligroin, Äther und Wasser, ebenfalls in verdünnten Säuren und Laugen; in konz. Salzsäure löst er sich, scheidet sich aber beim Verdünnen mit Wasser wieder ab.

Aus Wasser krystallisieren farblose Nadeln, Schmp. 126°; bei weiterem, schnellen Erhitzen wurde die Schmelze bei etwa 240° wieder fest, um sich nach vorherigem Verfärben bei 300° wieder zu verflüssigen.

0,1351 g Subst.: 0,3215 g CO_2, 0,0574 g H_2O. — 0,1095 g Subst.: 29,5 ccm N (21°, 757 mm). — 0,0097 g Subst. in 0,1021 g Campher: $\Delta = 23°$.

$C_{10}H_8N_4$	Ber. C 65,18	H 4,38	N 30,44	Mol.-Gew.	184
	Gef. „ 64,90	„ 4,75	„ 30,46	„	161

Wurde Produkt I längere Zeit mit verdünnter Salzsäure gekocht, so ging es mit gelber Farbe in Lösung. Auf Zusatz von überschüssiger, verdünnter Natronlauge fiel meist nichts

aus, nur aus ziemlich konz. Lösungen manchmal das in Wasser leicht lösliche Natronsalz. Aus der alkalischen Lösung wurde durch Zugabe von Essigsäure das Umlagerungsprodukt gefällt, annähernd dieselbe Menge, die von Produkt I angewandt worden war.

Dasselbe Umlagerungsprodukt wurde durch Kochen mit Natronlauge gewonnen, aber die Umsetzung verläuft weniger glatt.

Produkt II aus heißem Eisessig in schönen, etwas gelblichen Nadeln, Schmp. 342°; in Alkohol und Eisessig leicht, in Äther, Benzol, Chloroform, Ligroin und Wasser schwer löslich. In Mineralsäuren und Laugen löst es sich mit gelber Farbe.

0,1169 g Subst.: 0,2798 g CO_2, 0,0449 g H_2O. — 0,0911 g Subst.: 24,9 ccm N (23°, 749 mm).

$C_{10}H_8N_4$	Ber. C 65,18	H 4,38	N 30,44
	Gef. „ 65,28	„ 4,30	„ 30,23

Hydrochlorid aus der Lösung in wenig verdünnter Salzsäure gelbliche Nadeln, die beim Erhitzen mit Wasser zum großen Teil die Base wieder abscheiden.

0,0998 g Subst.: 22,5 ccm N (21°, 755 mm).

$C_{10}H_9N_4Cl$ Ber. N 25,40 Gef. N 25,42

In wenig verdünnter Natronlauge löst sich der Stoff zunächst auf, scheidet aber bald das Natriumsalz als feine gelbe Nadeln ab; Zersetzung bei 230°.

6-Methoxy-diamino-chinaldin nach Marckwald

10 g 4-Chlor-6-methoxy-chinaldin wurden mit 30 g Hydrazinhydrat 5 Stunden im Einschmelzrohr auf 150° erhitzt. Es hatten sich 2 Schichten gebildet; die untere erstarrte allmählich. Diese wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Ausbeute 7 g; leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, ziemlich löslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin. Aus Wasser Nadeln; Schmp. 100—103°.

0,1116 g Subst.: 0,2656 g CO_2, 0,0657 g H_2O. — 0,1079 g Subst.: 19,6 ccm N (18°, 747 mm).

$C_{11}H_{13}ON_3$	Ber. C 64,99	H 6,45	N 20,69
	Gef. „ 64,91	„ 6,59	„ 20,52

Das Hydrochlorid wurde durch Eindampfen der Base mit Salzsäure und Umkrystallisieren des Rückstandes aus verdünnter Salzsäure als dicke Spieße erhalten; Zersetzung bei 270°.

Pikrat, gelbe Nadeln aus Alkohol; Schmp. 202° u. Zers.

Durch Behandeln mit Zink und Salzsäure wurde das Diamin nicht angegriffen; seine salzsaure Lösung gab mit Kupfersulfat ein grünes, metallisch glänzendes Kupfersalz.

Einwirkung von salpetriger Säure

Dieselbe wurde bei dem Methoxy-derivat in Eisessiglösung durchgeführt und verlief ganz analog, wie bei dem Diamin von Marckwald und Chain.

Produkt I, Nadeln aus Eisessig, die bei 186° schmelzen, bei weiterem Erhitzen bei 240° wieder erstarren und endlich sich bei 305° zersetzen. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, weniger in Benzol, Äther und Ligroin, schwer in Wasser.

0,1203 g Subst.: 0,2704 g CO_2, 0,0538 g H_2O. — 0,1000 g Subst.: 23,4 ccm N (21°, 751 mm).

$C_{11}H_{10}ON_4$	Ber.	C 61,65	H 4,71	N 26,17
	Gef.	„ 61,30	„ 5,00	„ 26,24

Der Stoff löste sich in kalter konz. Salzsäure, wurde aber durch Wasser wieder daraus abgeschieden; wurde die Lösung in konz. Salzsäure längere Zeit gekocht, so lagerte sich der Stoff unter Gelbfärbung um und war jetzt durch Wasser nicht mehr zu fällen. Produkt II wurde durch Versetzen mit überschüssiger Natronlauge, Filtrieren von wenigen Verunreinigungen und Fällen durch Essigsäure gewonnen.

Aus Alkohol sternförmig angeordnete Nadeln, Schmp. 305°; ziemlich löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Äther, Benzol und Wasser. In Laugen und Mineralsäuren löst der Stoff sich leicht mit gelber Farbe.

0,1264 g Subst.: 0,2838 g CO_2, 0,0540 g H_2O. — 0,1159 g Subst.: 26,9 ccm N (20°, 757 mm).

$C_{11}H_{10}ON_4$	Ber.	C 61,65	H 4,71	N 26,17
	Gef.	„ 61,23	„ 4,78	„ 26,36

6-Äthoxy-diamino-chinaldin nach Marckwald

2 g 4-Chlor-6-äthoxy-chinaldin wurden in der bei dem Methoxy-derivat beschriebenen Weise mit Hydrazin umgesetzt. Die Ausbeute an Diamin betrug 1,8 g.

Aus Wasser lange Nadeln, Schmp. 116—117°; leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol und Äther, noch schwerer in Ligroin und Wasser; in Säuren löst es sich leicht.

0,1362 g Subst.: 0,3298 g CO_2, 0,0875 g H_2O. — 0,0966 g Subst.: 17,1 ccm N (22°, 750 mm).

$C_{12}H_{15}ON_3$	Ber. C 66,30	H 6,96	N 19,35
	Gef. „ 66,04	„ 7,19	„ 19,70

Pikrat, gelbe Prismen aus Alkohol; Schmp. 200° u. Zers.

Die salzsaure Lösung des Diamins gibt mit Kupfersulfat gleichfalls grüngoldene Krystalle.

Einwirkung von salpetriger Säure

Dieselbe verlief in Eisessiglösung vollkommen analog derjenigen bei dem Diamin von Marckwald und Chain. Aus 1 g Diamin wurden 0,9 g Produkt I erhalten.

Aus Eisessig glänzende Blättchen, die bei 212° schmolzen, bei weiterem Erhitzen alsbald wieder fest wurden und sich bei etwa 270° zersetzten.

Leicht löslich in Eisessig, ziemlich löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer löslich in Wasser und Ligroin.

0,1335 g Subst.: 0,3083 g CO_2, 0,0659 g H_2O. — 0,1010 g Subst.: 21,9 ccm N (21°, 750 mm).

$C_{12}H_{12}ON_4$	Ber. C 63,13	H 5,30	N 24,57
	Gef. „ 62,98	„ 5,52	„ 24,28

Durch Kochen mit starker Salzsäure wurde das primäre Einwirkungsprodukt der salpetrigen Säure unter Umwandlung in Produkt II mit gelber Farbe gelöst. Letzteres konnte nach dem Alkalischmachen und Filtrieren von Verunreinigungen durch Essigsäure in annähernd theoretischer Ausbeute gefällt werden.

Aus Eisessig grüngelbliche Prismen, Zersetzung oberhalb 292°; leicht löslich in Eisessig, schwer in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol; in Mineralsäuren und Laugen löst es sich mit gelber Farbe.

0,1260 g Subst.: 0,2925 g CO_2, 0,0654 g H_2O. — 0,1200 g Subst.: 26,0 ccm N (19°, 754 mm).

$C_{12}H_{12}ON_4$	Ber. C 63,13	H 5,30	N 24,57
	Gef. „ 63,31	„ 5,81	„ 24,63

Hydrochlorid durch Eindampfen der Base mit alkoholischer Salzsäure und Umkrystallisieren des Rückstandes aus Eisessig; gelbe Nadeln; Zersetzung bei 265°.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität zu Breslau

Zur Kenntnis der Titanalaune

Von **Julius Meyer** und **Herbert Meißner**

(Eingegangen am 28. März 1935)

In einer früheren Untersuchung hatten Jul. Meyer und M. Aulich[1]) nachweisen können, daß die Angaben von Piccini und seinen Mitarbeitern[2]) über die elektrolytische Gewinnung von Vanadinsulfaten und Vanadinalaunen nur bei Innehaltung besonderer Versuchsbedingungen zu zufriedenstellenden Ergebnissen führten. Es hat sich nun gezeigt, daß auch die Angaben Piccinis[3]) über die elektrolytische Darstellung von Titanisulfat und von Titanalaunen nicht völlig ausreichen, um reine Verbindungen des 3-wertigen Titans zu gewinnen. Bereits Ebelmen[4]) hatte 1847 angegeben, daß es ihm nicht gelungen sei, Titanalaune herzustellen. 1898 verwendet Piccini zur Darstellung dieser Alaune eine Titansulfatlösung, die keinen großen Überschuß an Schwefelsäure enthielt. Er geht vom Titanhydroxyd aus, das frisch mit Ammoniak gefällt ist, das er in einem kleinen Überschuß verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) löst und mit einer kalten Lösung von Cäsium- oder Rubidiumsulfat versetzt, „die ungefähr die der angewandten entsprechenden Menge Sulfat enthält."

Beim Mischen dieser Lösungen erfolgte eine starke Trübung, die durch Schütteln und vorsichtiges Erwärmen verschwand. Piccini reduzierte diese Lösung elektrolytisch, ohne die Versuchsbedingungen zu beschreiben, und nach seinen Angaben „scheidet sich nach einiger Zeit ein krystallinischer

[1]) Julius Meyer u. M. Aulich, Ztschr. anorg. u. allgem. Chem. **194**, 278 (1930).

[2]) A. Piccini, Ztschr. anorg. Chem. **11**, 106 (1896); **13**, 44 (1897).

[3]) A. Piccini u. S. Marino, Ztschr. anorg. Chem. **17**, 355 (1898).

[4]) Ebelmen, Ann. Chem. **64**, 269 (1847).

Niederschlag von Cäsium–Titan–Alaun aus." Auch den Rubidium–Titan–Alaun hat er so erhalten. Um diesen Alaun zu reinigen, löst ihn Piccini in ausgekochtem schwefelsaurem Wasser auf, filtriert, läßt erkalten, wobei alle Operationen in einer Kohlendioxydatmosphäre ausgeführt werden. Er erhielt so eine reichliche Krystallisation und „die Krystalle sind glänzend, so lange sie unter der Flüssigkeit bleiben, hellviolett gefärbt und sehr klein."

Angaben über die Menge und Konzentration der zu reduzierenden Lösungen, über die Reduktionszeit, über die Spannung und Stromstärke, über Kathodenmaterial und Temperatur fehlen vollständig. Mit Kalium- und Ammoniumsulfat konnte Piccini keine Alaune erhalten.

Auch Fritz Foerster und B. Diethelm[1]) haben die Titan–Alaun-Gewinnung auf elektrolytischem Wege versucht. Sie versetzten eine an Titan halbnormale Titansulfatlösung mit Rubidium- oder Cäsiumsulfatlösung und erhielten sofort eine reichliche Krystallabscheidung, die sie für den gesuchten Alaun ansahen. Quantitative Analysen dieser Salze sind nicht angegeben.

Das Verhalten des Titansulfats gegen Alkalisulfate fällt aus der Reihe der sonstigen Alaunbildner heraus. Denn wie aus einer Untersuchung von Stähler und Wirthwein[2]) hervorgeht, hat Titansulfat $Ti_2(SO_4)_3$ eine besondere Neigung, mit Schwefelsäure und Sulfaten Komplexe zu bilden. So sind Verbindungen wie z. B. $Ti_2(SO_4)_3.H_2SO_4$, $3Ti_2(SO_4)_3.(NH_4)_2SO_4.18H_2O$ und ähnliche Salze gefunden worden, die in keiner Weise dem Alauntypus entsprechen.

Aus allen diesen Gründen erschien es uns angebracht, die Fähigkeit des 3-wertigen Titans zur Alaunbildung noch einmal zu prüfen. Um Komplikationen zu vermeiden, sind wir auch hier von den Sulfaten ausgegangen, indem wir zuerst Titan(3)-sulfatlösungen herstellten und diese mit den entsprechenden Alkalisulfaten zusammenbrachten. Die Herstellung der Titan(3)-sulfatlösung erfolgte durch elektrolytische Reduktion der Titan(4)sulfatlösungen.

[1]) Fritz Foerster u. B. Diethelm, Ztschr. phys. Chem. 62, 132 (1908).

[2]) Stähler u. Wirthwein, Ber. 37, 4405 (1904); 38, 2619 (1905).

Herstellung von Titan(4)sulfatlösungen. Die Gewinnung genügend konz., klarer, zur Elektrolyse geeigneter Titan(4)-sulfat-Lösungen bereitet gewisse Schwierigkeiten. Nach vielen vergeblichen Versuchen auf Grund der Angaben von Piccini[1]) und anderen sind wir bei folgender Vorschrift stehen geblieben, die uns eine sehr haltbare und brauchbare Lösung ergab.

Es wurden 40 g Titansäurehydrat (Schering-Kahlbaum), nach der Analyse = 37 g TiO_2, in einer Porzellankasserolle mit 200 g konz. Schwefelsäure gut durchgerührt und nach 24-stündigem Stehen 2 Stunden lang mit dem Heißluftmotor durchgerührt. Dann wurde diese Suspension auf dem Sandbade auf 130—140° erhitzt, wobei dauernd gerührt wurde. Nach einiger Zeit wird die Suspension immer zäher, so daß man bei der Durchmischung mit dem Spatel nachhelfen muß, worauf nach etwa 45 Minuten die Masse wieder dünnflüssiger wird. Man prüft nun von Zeit zu Zeit, ob sich eine Probe in Wasser klar löst; andernfalls muß unter Rühren noch weiter erhitzt werden, ohne daß die Temperatur 140° überschreitet. Dann wird die Masse unter tüchtigem Schütteln in 1 Liter kaltes Wasser gegossen. Wenn sich alles gelöst hat, kann man zur Entfärbung mit etwas Tierkohle schütteln und absaugen. Die so erhaltene Titan(4)sulfatlösung ist in bezug auf Ti ungefähr 0,5 atomar. Beim Eindampfen dieser Lösung im Vakuum von 15 mm bis auf 120° bleibt eine farblose, glasartige Masse zurück, die auf ihren Gehalt an TiO_2 und H_2SO_4 analysiert wurde. Das Verhältnis von $Ti : SO_4$ ergab sich bei 3 Proben zu 1 : 2,21, 2,20 und 2,23. Es war also etwas mehr Schwefelsäure vorhanden als der Formel $Ti(SO_4)_2$ entspricht.

Durch Behandeln von $TiCl_4$ mit konz. Schwefelsäure entsteht zwar auch Titan(4)sulfat, jedoch ist dieses Verfahren wenig geeignet, wenn man zu einem chlorfreien Produkte kommen will, wie es für die Elektrolyse notwendig ist. Es wurden 8,9 ccm konz. Schwefelsäure in einem 50 ccm-Kölbchen allmählich mit 9,2 ccm $TiCl_4$ versetzt, wobei Erwärmung und reichliche Entwicklung von Chlorwasserstoff auftraten. Das bald fest-werdende salzartige Produkt wurde in 75 ccm Wasser

[1]) A. Piccini, Ztschr. anorg. Chem. 17, 356 (1898).

gegeben, wobei sich eine Trübung zeigte, die auf Zusatz von weiteren 0,8 ccm Schwefelsäure und beim Erwärmen nach einigen Stunden verschwand. Es waren also 10% über die erforderliche Menge Schwefelsäure angewendet worden. Dann wurde bei 15 mm Druck wiederum bis auf 120° eingedampft, wobei ein glasartiger Rückstand verblieb, während sich im Destillate viel Salzsäure vorfand. Die Analyse des glasartigen Rückstandes ergab das Verhältnis $Ti : SO_4 = 1 : 2{,}12$ und 2,13. Auch hier war also etwas mehr Schwefelsäure vorhanden, als der Formel $Ti(SO_4)_2$ entspricht. Da wir durch Eindampfen im Vakuum von den verschiedensten Ansätzen aus stets zu Produkten kamen, die in gleicher Weise glasartig erstarrten, die dieselben chemischen und physikalischen Eigenschaften aufwiesen und die stets das angenäherte Verhältnis $Ti : SO_4$ wie 1 : 2 zeigten, so ist es sehr wahrscheinlich, daß hier die Verbindung $Ti(SO_4)_2$ vorliegt. Das glasartige Produkt löst sich in Wasser unter baldiger Hydrolyse und Abscheidung von Titansäure-hydrat auf. Ein geringer Überschuß an Schwefelsäure ist daher für die gute Wasserlöslichkeit des Produktes notwendig.

Nachdem es uns so durch Eindampfen der schwefelsauren Titandioxyd-Lösungen im Vakuum gelungen war ein Produkt zu gewinnen, das in der Hauptsache aus dem normalen Titan(4)sulfat $Ti(SO_4)_2$ besteht, prüften wir seine Beständigkeit gegen Erhitzen, indem eine abgewogene Menge der glasartigen Masse im Platintiegel, der in einem Sandbade mit Thermometer stand, auf bestimmte Temperaturen erhitzt und seine Gewichtsveränderung bestimmt wurde. Eine Einwaage von 1,5722 g verlor bei 317° nach 4 Stunden rasch 94,1 mg, um sich dann einem Verlustwerte von 102,3 mg nach 9 Stunden langsam zu nähern. Bei 340° war die Gewichtsabnahme schon nach etwas mehr als 3 Stunden konstant geworden. Wurden diese auf 317° und 340° erhitzten Proben dann noch auf 500° und 550° erhitzt, so betrug die Gewichtsabnahme bei ungefähr 1,5 g Ausgangsgewicht nur noch 0,5—1,5 mg. Es war also ein Produkt entstanden, das sich gegen merkliche Temperaturunterschiede als konstant erwies. Das Produkt war auch bei 550° fest, während das $Ti(SO_4)_2$ schon bei erheblich tieferer Temperatur flüssig wurde. Außerdem war die Farbe hellgelb geworden.

Die Analyse dieser hocherhitzten Produkte ergab 29,89 und 29,94% Titan, 60,04 und 59,84% SO_4, während das Titanylsulfat 29,94% Ti und 60,06% SO_4 verlangt. Auch alle anderen, auf den verschiedensten Wegen bereiteten Titan(4)sulfatlösungen ergaben beim Erhitzen auf 550° einen Rückstand von $TiOSO_4$, wie denn schon Merz[1]) und später L. Wöhler, Plüddemann und T. Wöhler[2]) gefunden hatten, daß Titandioxyd und Schwefelsäure beim Abrauchen ein weißes Pulver von Titanylsulfat liefert.

Die von uns gewonnenen und verhältnismäßig hochprozentigen Titan(4)sulfatlösungen haben wir dann auf elektrolytischem Wege zum Titan(3)sulfat reduziert. Während Piccini[3]) über die Bedingungen der Reduktion keine näheren Angaben macht, haben Foerster und Diethelm[4]) die verschiedenen Einflüsse genauer untersucht. Nach ihnen eignet sich weder glattes noch platiniertes Platin als Kathode, da die Stromausbeute ungünstig wird. Kupfer und Blei wirken erheblich besser. Wir erhielten die besten Ausbeuten bei der Anwendung von Quecksilberkathoden, was der besonders großen Überspannung des Wasserstoffs an Quecksilber zuzuschreiben ist. Indessen hat die Quecksilberelektrode den Nachteil, daß sich die reduzierte, sehr luftempfindliche Lösung schlecht vom Quecksilber abtrennen läßt, und daß man infolge der raschen Autoxydation des Titan(3)sulfats beim Umfüllen usw. erhebliche Verluste erleidet. Die Bleikathode kommt der Quecksilberkathode in der Wirkung ziemlich nahe, wenn sie richtig vorbearbeitet ist, wie Tafel[5]), Elbs[6]) und Julius Meyer und M. Aulich[7]) vorschreiben. Nachdem die Bleiplatte gründlich mit nassem Sand abgerieben und aufgerauht ist, wird sie in 20prozent. Schwefelsäure mit einer Stromdichte von 0,02 Amp./qcm $^1/_2$ Stunde anodisch oxydiert, darauf in kaltem Wasser abgespült und in Wasser, das mit etwas Schwefelsäure angesäuert ist, aufbewahrt. Das Blei

[1]) Merz, dies. Journ. **99**. 157 (1864).
[2]) L. Wöhler, Plüddemann u. T. Wöhler, Ber. **41**, 703 (1908).
[3]) A. Piccini u. S. Marino, Ztschr. anorg. Chem. **17**, 355 (1898).
[4]) Fr. Foerster u. Diethelm, Ztschr. physikal. Chem. **62**, 135 (1908).
[5]) Jul. Tafel, Ber. **33**, 2215 (1900).
[6]) K. Elbs, Elektrolyt. Darst. chem. Präp. 2. Aufl. (1911).
[7]) Jul. Meyer u. M. Aulich, Ztschr. anorg. Chem. **194**, 284 (1930).

muß frei von Verunreinigungen sein, da schon Spuren anderer Schwermetalle die Reduktionswirkung stark herabsetzen. Die Reduktion der Titan(4)sulfatlösungen wurde in demselben Apparat durchgeführt, den Jul. Meyer und M. Aulich bereits bei der elektrolytischen Darstellung der Vanadin(2)sulfatlösungen benutzt hatten.

Foerster und Diethelm haben die Stromausbeute bei der elektrolytischen Reduktion von Titan(4)sulfatlösungen an Kathoden aus Blei, amalgamiertem Blei, Kupfer, glattem und platiniertem Platin untersucht. Dagegen ist die Stromausbeute an Quecksilberkathoden bisher nicht gemessen worden. Wir haben dieselben Versuchsbedingungen wie Foerster und Diethelm eingehalten und eine Lösung benutzt, die an Ti 0,25 -atomar, an Schwefelsäure 3-n war. Die Lösung wurde durch einen CO_2-Strom energisch gerührt. Die Kathodenstromdichte betrug 0,01 Amp./qcm. Die Bestimmung des Reduktionsgrades der Lösung erfolgte durch Einlaufenlassen einer abpipettierten Menge der reduzierten Lösung in eine bekannte, überschüssige $KMnO_4$-Lösung, die dann mit Ferrisulfat zurücktitriert wurde. Indessen ist dieses Verfahren, das auch schon von Foerster und Diethelm angewendet worden ist, nicht sehr zuverlässig und liefert meistens etwas zu große Werte. Wir haben daher zur Kontrolle auch das im hiesigen Institute ausgearbeitete potentiometrische Verfahren von W. Hiltner[1]) benutzt, bei dem mit der Platin- und Silberjodidelektrode unter Chinhydronzusatz mit Hilfe des Zwillingsröhren-Potentiometers gearbeitet wird und das sich auch hier sehr gut bewährt hat. Zur Rücktitration der elektrolysierten Titan(4)sulfatlösung, die in 5 ccm 0,1 n-Permanganatlösung eingegeben war, wurden nach der Zeit t verbraucht: (vgl. Tab 1).

In Tab. 2 sind unsere Stromausbeuten an der Quecksilberkathode mit den von Foerster und Diethelm an anderen Kathodenmaterialien erhaltenen zusammengestellt.

Demnach reduziert das Quecksilber ebenso gut wie amalgamiertes Blei, mit dem sich jedoch erheblich besser arbeiten läßt als mit dem flüssigen Hg. Bemerkenswert ist, daß sich

[1]) W. Hiltner, Chem. Fabrik 6, 111 (1933); Ztschr. analyt. Chem. 95, 37 (1933).

Tabelle 1

Zeit Amp./Std.	titrimetrisch		potentiometrisch bestimmt	
0,0	26,30	26,30	26,30	26,30
0,5	16,50	16,40	16,55	16,55
1,0	10,55	10,50	10,60	10,60
1,5	8,50	8,55	8,60	8,60
2,0	7,90	7,95	8,00	8,00
2,5	7,90	7,95	8,00	8,00
3,0	7,90	7,95	8,00	8,00

Tabelle 2

Strommenge Amp./Std.	Stromausbeute in % der theoretischen:					
	Pb	Pb. amalg.	Cu	Pt glatt	Pt platin.	Hg
0,5	93,7	98,7	96,8	69,9	90,7	99,3
1,0	60,7	58,3	56,1	35,8	46,0	59,8
1,5	21,6	20,1	23,0	26,3	24,8	24,1
2,0	4,4	2,4	5,3	18,5	8,8	6,7
2,5	0,0	0,0	0,0	13,7	1,7	0,0
3,0	—	—	—	11,0	0,0	—
3,5	—	—	—	3,7	0,0	—
4,0	—	—	—	0,9	0,0	—

die Reduktion an allen Kathoden quantitativ bis zum 3-wertigen Titan durchführen läßt, daß aber am platinierten Platin ungefähr 6% Ti unreduziert zurückbleiben, weil das platinierte Platin das 3-wertige Titan katalytisch unter Wasserstoffentwicklung wieder zum 4-wertigen Titan oxydiert.

Diese wiederholt beobachtete Erscheinung veranlaßte uns, die Beständigkeit der Titan(3)sulfatlösungen zu untersuchen und festzustellen, bei welcher Schwefelsäurekonzentration keine Wasserstoffentwicklung mehr eintritt. Foerster und Diethelm hatten beobachtet, daß die Titan(3)sulfatlösungen am platinierten Platin langsam Wasserstoff entwickeln. Beim Verdünnen der Lösungen wurde diese Wasserstoffentwicklung lebhafter, ging dann schon am glatten Platin vor sich und schließlich auch von selbst. Manchot und Richter[1]) hatten außerdem festgestellt, daß Titan(3)lösungen in Gegenwart von Alkali sich rasch oxydieren und beim Kochen die äquivalente Menge Wasserstoff entwickeln.

[1]) W. Manchot u. Richter, Ber. 39, 320, 488 (1906).

Wir stellten daher elektrolytisch Titan(3)sulfatlösungen von bekanntem Gehalte an Titan und Schwefelsäure her, die dann unter völligem Ausschluß von Luft in einer mit dem Elektrolysiergefäß verbundenen Bürette unter Wasserstoff aufbewahrt und nach bestimmten Zeiten gegen 25 ccm einer warmen 0,1 n-Permanganatlösung in 200 ccm verdünnter H_2SO_4 (1 : 3) titriert wurde.

1. Von einer Lösung mit 0,5 n-Ti und 4 n-H_2SO_4 wurden während 48 Stunden konstant 5,55 ccm verbraucht. Ein freiwilliger Übergang des 3-wertigen Titans in das 4-wertige war also bei dieser Säurekonzentration nicht eingetreten.

2. Die unter 1. verwendete Lösung wurde auf die Hälfte verdünnt, so daß die Konzentration an Ti 0,25 n und an Schwefelsäure 2 n war, worauf wiederum elektrolytisch reduziert und nach bestimmten Zeiten titriert wurde. In Übereinstimmung mit der Versuchsreihe 1 verbrauchten 25 ccm Permanganat selbst nach 96 Stunden gleichmäßig 11,00 ccm dieser Titan(3)sulfatlösung. Also auch bei dieser Schwefelsäurekonzentration war keine freiwillige Zersetzung eingetreten.

3. Aus der unter 1 verwendeten Lösung wurde der größte Teil der freien Schwefelsäure durch Bariumcarbonat ausgefällt, worauf diese schwach-schwefelsaure Lösung elektrolytisch reduziert wurde. 25 ccm Permanganat verbrauchten nach:

Stunden	ccm Ti-Lösung	Stunden	ccm Ti-Lösung
0	6,35	8	6,70
1	6,40	8	6,70
2	6,45	16	6,75
3	6,55	24	6,75
4	6,65	48	6,75

Bei dieser geringen Schwefelsäurekonzentration tritt also in der wäßrigen Lösung eine allmähliche Selbstoxydation des 3-wertigen Titans ein, die aber bald zum Stillstand kommt, weil infolge der Hydrolyse des gebildeten Titan(4)sulfats eine Erhöhung der Schwefelsäurekonzentration eintritt.

4. Frisch mit Ammoniak gefälltes und ausgewaschenes Titansäurehydrat wurde 2 Tage lang bei 50° mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) behandelt, worauf vom ungelösten Hydrat

abfiltriert und elektrolytisch reduziert wurde. 25 ccm Permanganat verbrauchten nach:

Stunden	ccm Ti-Lösung	Stunden	ccm Ti-Lösung
0	10,40	8	12,20
1	10,50	24	12,25
2	10,65	48	12,30
3	11,65	72	12,35
4	11,85	96	12,35

Also auch hier ist eine allmähliche Oxydation des 3-wertigen Titans festzustellen.

Demnach ist für die Beständigkeit der Titan(3)sulfatlösungen die Anwesenheit einer gewissen Menge von Schwefelsäure oder von Wasserstoffionen notwendig.

Darstellung von Titan(3)sulfatalaunen. Nachdem so festgestellt worden war, daß Titan(3)sulfat in wäßriger Lösung nur in Gegenwart von viel überschüssiger freier Schwefelsäure beständig ist, haben wir versucht, aus diesen Lösungen Titanalaune zu gewinnen. Indessen treten hierbei zwei entgegengesetzt wirkende Schwierigkeiten auf. In schwach sauren oder neutralen Lösungen ist Titan(3)sulfat nur kurze Zeit beständig und geht unter Wasserstoffentwicklung bald in farbloses Titan(4)sulfat über. In Gegenwart von viel Schwefelsäure bilden sich aber Titan(3)sulfatschwefelsäure und deren Salze nach Stähler und Wirthwein, die große Neigung zur Schmierenbildung aufweisen. Außerdem krystallisiert der Alaun aus stark schwefelsauren Lösungen nur schwierig aus, da seine Löslichkeit durch die freie Schwefelsäure erhöht wird.

Da bei Piccini Titansulfatlösungen aus frisch gefälltem Titansäurehydrat und überschüssiger verdünnter Schwefelsäure, bei Foerster und Diethelm solche aus käuflichem Titansäureanhydrid und konz. Schwefelsäure vorlagen, so lag es nahe, die Schwierigkeiten der Gewinnung der Alaune in der Verschiedenheit der Ausgangsmaterialien und der Säurekonzentrationen zu suchen.

Als wir nach den Angaben von Piccini Rubidiumalaun darzustellen versuchten, erhielten wir niemals reine Produkte. Erst nachdem die reduzierte Lösung in einer Kohlendioxydatmosphäre vom Elektrolysiergefäß in einen Vakuumexsiccator

gebracht und hier über konz. Schwefelsäure eine Woche lang eingeengt worden war, erhielten wir ein krystallinisches Produkt, das tief violett gefärbt war, das sich aber bereits teilweise zu einem weißen Mischprodukte von Rubidiumsulfat und Titan-(4)sulfat zersetzt hatte. Ein Umkrystallisieren nach den Angaben von Piccini erwies sich als erfolglos, da hierbei der violette Alaun sich infolge Oxydation mehr und mehr entfärbte. Bereits bei der mikroskopischen Untersuchung zerfielen die in der farblosen Krystallmasse eingebetteten violetten Alaunkrystalle. Selbst die besten so erhaltenen Rubidiumtitanalaunkrystalle waren mehr oder weniger zersetzt, und zeigten z. B. einen Wassergehalt von 54,97 und 54,83% H_2O statt 54,19% H_2O, von 36,94 und 35,69 statt 35,47% SO_4 usw.

Auch das Verfahren von Foerster und Diethelm lieferte uns nicht den gewünschten Alaun. Während diese beiden Forscher durch Zusatz von Rubidiumsulfat zu der reduzierten Titansulfatlösung sogleich einen violetten Alaunniederschlag erhielten, mußten wir unsere Lösung, die nach dem Verfahren von Foerster und Diethelm dargestellt worden war, im Vakuumexsiccator unter Kohlendioxyd einengen und erhielten dann zum Schlusse nur eine dunkelviolett gefärbte stark hygroskopische Schmiere, die keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Gelegentlich bildete sich wohl auf der stark konz. Lösung eine Krystalldecke, die zuerst violett war, also zweifellos den gesuchten Alaun enthielt, die sich aber rasch von der Oberfläche her zu entfärben begann und damit in Titan(4)sulfat überging. Die aus dieser Krystalldecke ausgesuchten Alaune waren niemals völlig rein, sondern zeigten bei der Titration mit Permanganatlösung statt des Reduktionswertes von 8,84% nur einen solchen von 6—7%, ein Zeichen, daß hier bereits Oxydation des 3-wertigen zum 4-wertigen Titan eingetreten war.

Während so alle Versuche zur Darstellung des reinen, krystallisierten Rubidium-titanalauns fehlschlugen, gelang es leicht, den schwerer löslichen Cäsiumalaun zu gewinnen. Es wurden wiederum 50 ccm der Titansulfatlösung (37 g TiO_2 in 200 g konz. H_2SO_4, zum Liter aufgefüllt) reduziert und unter Luftausschluß in eine Schale herübergedrückt, die mit gesättigter Cäsiumsulfatlösung beschickt war. Nach einigen Stunden krystallisierte der Cäsiumalaun aus, wurde abgesaugt,

mit schwach angesäuertem kaltem Wasser gewaschen und zwischen Fließpapier getrocknet. Auch durch Vermischen der reduzierten Titansulfatlösung in einem Erlenmeyerkölbchen mit der erforderlichen Menge Cäsiumsulfatlösung unter CO_2, Abschließen mit Gummistopfen und Stehenlassen im Eisschrank traten nach einigen Stunden Alaunkrystalle von 2—3 mm Größe auf, so daß Herr Priv.-Doz. Dr. Neuhaus-Breslau krystallographische Bestimmungen vornehmen konnte. Er fand D für gelb = 1,472 ± 0,001 bei 18°. Die Krystalle sind optisch isotrop, zeigen reguläre oktaedrische Tracht, besitzen keine Spaltbarkeit aber muschligen Bruch, alles Angaben, die für Alaune gelten. Auch die Analyse spricht für reinen Cäsiumtitanalaun: Ber. Cs 22,55%, gef. Cs 22,85 und 22,62%; Ber. Ti 8,13%, Gef. Ti 8,28 und 8,19%; Ber. SO_4 32,62%, gef. SO_4 32,90 und 33,07%. Es liegt also der Cäsium-Alaun $CsTi(SO_4)_2.12H_2O$ in reiner Form vor.

Unsere Versuche, auch die andern Alaune durch Versetzen der Titan(3)sulfatlösung mit Kalium-, Ammonium- und Thalliumsulfatlösung zu erhalten, hatten keinen Erfolg. Wir führen dies auf die merklich größere Löslichkeit dieser Alaune zurück, die durch die anwesende notwendige Schwefelsäure noch erhöht wird, so daß beim Konzentrieren der Lösungen schließlich nur Schmieren zurückbleiben.

Es ist aber auch nicht ausgeschlossen, daß das Vermögen zur Alaunbildung in Beziehung steht zum Verhältnis der Ionenradien der beiden Metallionen. Nach den Messungen von V. Goldschmidt ist das Verhältnis der Ionenradien von $Me^1 : Me^3$ in ÅE gemessen.

Alaun	$Me^1 : Me^3$
$CsAl(SO_4)_2.12H_2O$	1,65 : 0,57 = 2,9
$RbAl(SO_4)_2.12H_2O$	1,49 : 0,57 = 2,6
$TlAl(SO_4)_2.12H_2O$	1,49 : 0,57 = 2,6
$NH_4Al(SO_4)_2.12H_2O$	1,43 : 0,57 = 2,5
$KAl(SO_4)_2.12H_2O$	1,33 : 0,57 = 2,3
$CsFe(SO_4)_2.12H_2O$	1,65 : 0,67 = 2,3
$RbFe(SO_4)_2.12H_2O$	1,49 : 0,67 = 2,2
$NH_4Fe(SO_4)_2.12H_2O$	1,43 : 0,67 = 2,1
$KFe(SO_4)_2.12H_2O$	1,33 : 0,67 = 2,0

(Fortsetzung)

Alaun	$Me^1 : Me^3$
$CsCr(SO_4)_2 . 12 H_2O$	1,65 : 0,65 = 2,5
$RbCr(SO_4)_2 . 12 H_2O$	1,49 : 0,65 = 2,3
$NH_4Cr(SO_4)_2 . 12 H_2O$	1,43 : 0,65 = 2,2
$KCr(SO_4)_2 . 12 H_2O$	1,33 : 0,65 = 2,1

Bei diesen beständigen Alaunen liegt also das Verhältnis der beiden Ionenradien zwischen 2 und 3. Der Ionenradius des 3-wertigen Titans ist bisher noch nicht bestimmt worden. Indessen läßt sich dieser Ionenradius aus dem Verhältnis der Atom- und Ionenradien verwandter Metalle ableiten, wie folgende Tabelle zeigt:

	Cr	Fe	Ti
Ionenradius	0,65	0,67	
Atomradius	1,25	1,26	1,49

Daraus ergibt sich der Ionenradius des Titan zu

$$0{,}65 . 1{,}49/1{,}25 = 0{,}78 \text{ bzw. } 0{,}67 . 1{,}49/1{,}26 = 0{,}79.$$

Mit diesem Ionenradius 0,78 des 3-wertigen Titans ergibt sich in den gesuchten Titanalaunen das Verhältnis $Me^1 : Me^3$ zu:

$CsTi(SO_4)_2 . 12 H_2O$	1,65 : 0,78 = 2,1
$RbTi(SO_4)_2 . 12 H_2O$	1,49 : 0,78 = 1,9
$TlTi(SO_4)_2 . 12 H_2O$	1,49 : 0,78 = 1,9
$NH_4Ti(SO_4)_2 . 12 H_2O$	1,43 : 0,78 = 1,8
$KTi(SO_4)_2 . 12 H_2O$	1,33 : 0,78 = 1,7

Nur beim Cäsiumalaun liegt also das Verhältnis der Ionenradien zwischen 2 und 3. Bei allen andern Alaunen ist es kleiner als 2, und dieses ungünstige Verhältnis kann möglicherweise die Alaunbildung schwieriger oder gar unmöglich machen.

Mitteilung aus dem Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Danzig

Magnetochemische Untersuchungen, XIV[1])

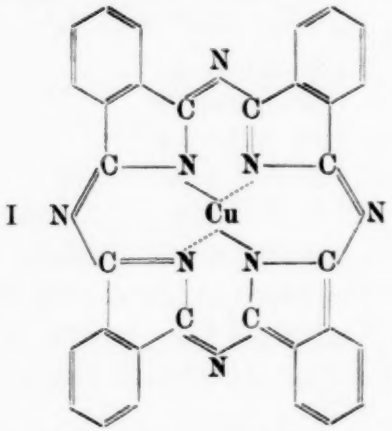
Das magnetische Verhalten einiger Schwermetallverbindungen des Phthalocyanins

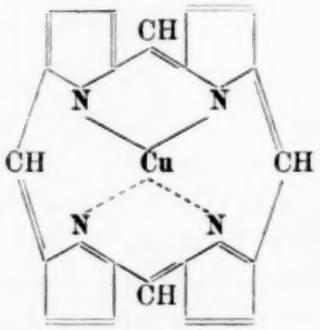
Von **Li Klemm** und **Wilhelm Klemm**

(Eingegangen am 18. März 1935)

I. Allgemeines und Problemstellung

Kürzlich ist von R. P. Linstead und Mitarbeitern[2]) eine neue Klasse von tief farbigen Stoffen entdeckt worden, die Phthalocyanine, von denen z. B. der Kupferverbindung die Formel I zuzuteilen ist. Die Schwermetallverbindungen des Phthalo-

I 

II 

cyanins zeichnen sich durch eine außerordentliche Beständigkeit aus. So läßt sich z. B. das Kupfersalz $CuC_{32}H_{16}N_8$ sowohl im Hochvakuum wie im indifferenten Gasstrom unzersetzt sublimieren, wobei man Hartglas oder Quarz verwenden muß,

[1]) XIII.: P. Henkel u. W. Klemm, Ztschr. anorg. u. allgem. Chem. **222**, 73 (1935).

[2]) R. P. Linstead u. Mitarb., Journ. chem. Soc., London 1016 ff. (1934).

weil Thüringer Glas die erforderlichen hohen Temperaturen nicht aushält. Gegen schmelzendes Alkali sind die Verbindungen ebenfalls indifferent. Auch konz. Schwefelsäure wirkt in der Kälte auf das Zink-, Kupfer-, Nickel-, Kobalt- und Eisensalz nur lösend, ohne daß das Metall entzogen wird; beim Magnesium dagegen — und wie wir feststellen konnten auch beim Mangan — wird das Metall durch konz. Schwefelsäure schon bei Zimmertemperatur herausgelöst.

Nun bestehen, wie Linstead bereits hervorhebt, sehr enge Beziehungen zwischen den Phthalocyaninen und den Porphyrinen (II). Da wir gemeinsam mit Herrn Treibs, München, eine Untersuchung über das magnetische Verhalten der Porphyrin-Komplexsalze begonnen haben, haben wir auch die Phthalocyanin-Komplexe auf ihr magnetisches Verhalten untersucht, und zwar aus folgenden Gründen. Nach dem eben geschilderten chemischen Verhalten ist anzunehmen, daß bei den gegen Schwefelsäure beständigen Metallverbindungen eine andere, festere Art der Bindung des Metalls vorliegt als im Magnesium- und Mangansalz. Die nächstliegende Annahme ist die, daß beim Magnesium- und Mangansalz Metallionen vorliegen, während bei den anderen Salzen das Metall durch Atombindungen gebunden ist. Diese Annahme läßt sich auf magnetischem Wege prüfen.

Über das, was bei den magnetischen Messungen zu erwarten war, gibt die Tab. I Auskunft. Sie ist unter folgenden Voraussetzungen berechnet. Spalte 3 zeigt zunächst die effektiven Bohrschen Magnetonen n_B (bzw. die bei Zimmertemperatur zu erwartenden $\chi_g \cdot 10^6$-Werte) unter der Annahme, daß Ionen vorliegen. Die Momente der Ionen sind aus Untersuchungen an Salzen und wäßrigen Lösungen hinreichend genau bekannt.

Für die Berechnung des Magnetismus unter der Voraussetzung, daß Atombindungen vorliegen, ergeben sich zwei Möglichkeiten. Einmal kann dann Diamagnetismus vorliegen, wenn sich aus den Außenelektronen des Zentralions und den von den Stickstoffatomen gelieferten Elektronen eine „Zwischenelektronenschicht“ von achtzehn Elektronen bildet[1]); ein mehr oder weniger von je einem Elektron liefert dann einen Para-

[1]) Näheres vgl. dazu u. a. W. Klemm, H. Jacobi u. W. Tilk, Ztschr. anorg. u. allg. Chem. **201**, 1 (1931).

magnetismuswert, wie er dem Spinmoment dieses freien Elektrons entspricht. Diese Berechnungsart ist in Spalte 4 durchgeführt. Sie gestaltet sich etwa folgendermaßen: Das Zn^{2+}-Ion selbst besitzt 10 Außenelektronen. Für die gemeinsame Bindung liefert jedes der 4 Stickstoffatome je 2 Elektronen. Insgesamt befänden sich damit in der Zwischenschicht $10 + 8 = 18$ Elektronen; die Verbindung muß also nach unserer Voraussetzung diamagnetisch sein. Beim Kupfersalz ergäben sich dementsprechend $9 + 8 = 17$ Elektronen, also ein Elektron zu wenig; es ist demnach Paramagnetismus zu erwarten. Weitere Werte vgl. Spalte 4.

Tabelle I

1	2	3	4	5
Verbindung	Elektronen in der „Zwischenschicht“	Berechnete Magnetismuswerte [1]) für Ionenbindung	für Atombindung a)	für Atombindung b)
Mn-Phthalocyanin	5+8=13	5,9 (+25)	5,91 (+25)	3,88 (+11)
Fe- „	6+8=14	5,5 (+21)	4,90 (+17,5)	2,83 (+ 5,5)
Co- „	7+8=15	~5 (~+18)	3,88 (+11)	1,73 (+ 1,7)
Ni- „	8+8=16	~3,2 (~+ 7,2)	2,83 (+ 5,5)	0 (− 0,5)
Cu- „	9+8=17	1,9 (+ 2,2)	1,73 (+ 1,7)	1,73 (+ 1,7)
Zn- „	10+8=18	0 (− 0,5)	0 (− 0,5)	0 (− 0,5)

Nun ist von L. Pauling[2]) gezeigt worden, daß bei ebener Anordnung der Liganden um ein Zentralatom auch dann Diamagnetismus auftreten kann, wenn nicht achtzehn, sondern sechzehn Elektronen in der Zwischenschicht vorhanden sind. Diese Voraussage ließ sich z. B. beim Nickel-Diacetyldioxim bestätigen[3]). Legt man diese Theorie zugrunde (vgl. Spalte 5), so ergibt sich für das Nickel-Phthalocyanin Diamagnetismus und für die übrigen Metallverbindungen Paramagnetismus[4]).

[1]) Die erste Zahl bedeutet die effektiven Bohrschen Magnetonen, die zweite den bei Zimmertemperatur zu erwartenden Wert für die Suszeptibilität pro Gramm ($\chi_g \cdot 10^6$); dabei ist der Diamagnetismus der organischen Substanz schon berücksichtigt.

[2]) Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 1391 ff. (1931).

[3]) Vgl. dazu z. B. W. Klemm, H. Jacobi u. W. Tilk, Ztschr. anorg. u. allgem. Chem. **201**, 20 (1931).

[4]) Mit Ausnahme des Zinksalzes, weil sich hier die Spins der beiden überzähligen Elektronen gegenseitig wegkompensieren.

Es ist demnach zu prüfen, ob die gefundenen Magnetismuswerte besser den Spalten 3, 4 oder 5 entsprechen. Wie man aus der Tab. I ersieht, sind die Unterschiede zwischen den Spalten 3 und 4 oft gering; eine eindeutige Entscheidung ist daher schwierig. Dagegen ist zwischen 3 und 4 einerseits, 5 andererseits namentlich beim Nickelsalz, aber auch bei der Kobalt-, Eisen- und Manganverbindung, eine eindeutige Entscheidung ohne weiteres möglich. Wir haben daher A) das magnetische Verhalten des Nickel-Phthalocyanins geprüft und B) zur weiteren Klärung der hier vorliegenden Verhältnisse noch orientierende Messungen an den Verbindungen des Kupfers, Kobalts, Eisens und Mangans durchgeführt.

II. Messungsergebnisse

Bei der Herstellung der Präparate folgten wir der Angabe der englischen Autoren, d. h. wir schmolzen o-Cyan-Benzamid mit den betreffenden Metallen oder ihren Oxyden, Sulfiden oder Carbonaten zusammen. Die so erhaltenen Rohprodukte wurden gründlichst mit Alkohol extrahiert und dann durch Lösen in kalter konz. Schwefelsäure und Wiederausfällen der filtrierten Lösung mit Eiswasser gereinigt.

A) Die Messungsergebnisse waren für die Nickelverbindung die folgenden. Schon bei einem Rohpräparat, das 9,6% Nickel enthielt (ber. 10,1%)[1], fanden wir den erwarteten Diamagnetismus ($\chi_g = -0{,}30.10^{-6}$). Nach dem Umkrystallisieren dieses Präparates erhielten wir einen noch etwas höheren Diamagnetismuswert ($-0{,}40.10^{-6}$); dabei war allerdings der Nickelgehalt auf 9,2% gesunken.

Obwohl die erhaltenen Präparate etwas zu wenig Nickel enthielten[2], haben wir uns hier mit diesen Ergebnissen begnügt. Sie beweisen eindeutig, daß die in der Spalte 5 der Tab. I niedergelegte Auffassung über den Aufbau der Nickelverbindung richtig ist. Es liegen also hier, ähnlich wie im Nickeldiacetyldioxim, Atombindungen zwischen dem Nickel und allen vier Stickstoffatomen vor, die

[1] Für die Ausführung der zahlreichen analytischen Bestimmungen danken wir Herrn Dr. W. Tilk herzlich.

[2] Ein Versuch, die Ni-Verbindung durch Hochvakuum-Sublimation zu reinigen, scheiterte, da sich dabei in geringer Menge eine ferromagnetische Verunreinigung bildete.

man etwa durch folgendes Elektronenschema zum Ausdruck bringen könnte:

B) Damit war unsere grundsätzliche Fragestellung bereits beantwortet, und es fragte sich nur noch, wie weit die anderen Salze mit den Berechnungen der Spalte 5 übereinstimmen bzw. ob irgendwo ein Übergang von der Atombindung zur Ionenbindung feststellbar ist.

1. Bei den weiteren Untersuchungen machte die Messung der Kupferverbindung keine Schwierigkeiten. Ein erstes Präparat, das aus konz. Schwefelsäure umgefällt war, enthielt 9,6% Kupfer (ber. 11,0%). Wir fanden bei Zimmertemperatur einen χ_g-Wert von $1{,}46.10^{-6}$. Multipliziert man diesen Wert unter Berücksichtigung des Mindergehaltes an Kupfer mit 11,0/9,6, so erhält man einen χ_g-Wert von $1{,}68.10^{-6}$. Um zu einem einwandfreieren Wert zu gelangen, wurde dieses Präparat im Vakuum der Ölpumpe sublimiert. Es enthielt dann 11,1 (ber. 11,0% Kupfer) und ergab einen χ_g-Wert von $1{,}68.10^{-6}$, der mit dem vorhergehenden ausgezeichnet übereinstimmt. Die Molekularsuszeptibilität beträgt also 970.10^{-6}; dazu kommt noch eine Korrektur für den Diamagnetismus der organischen Bestandteile, der nach Pascal auf etwa -300.10^{-6} abgeschätzt wurde. Der wahre Paramagnetismus ist also $(970+300).10^{-6} = 1270.10^{-6}$, was 1,73 Bohrschen Magnetonen entspricht. Dieser Wert ist mit den Spalten 4 und 5 ausgezeichnet, mit der Spalte 3 leidlich in Übereinstimmung; magnetisch ist also hier eine Entscheidung über die Bindungsart nicht möglich. Da aber die Kupferverbindung so außerordentlich beständig ist, dürfte kein Zweifel sein, daß sie in ihrem Aufbau der Nickelverbindung völlig entspricht.

2. Sehr große Schwierigkeiten ergaben sich nun aber beim Kobalt- und Eisen-Phthalocyanin. Die Werte erwiesen sich hier fast durchweg etwas feldstärkenabhängig und zudem nur sehr schwer reproduzierbar. Wir geben in Tab. II aus unseren

bisherigen Messungsreihen zwei Beispiele. Man sieht, daß in beiden Fällen die χ_g-Werte mit erneutem Umkrystallisieren sehr stark abfallen. Da die niedrigsten Werte aber auch noch feldstärkenabhängig sind, sind auch sie noch als Maximalwerte anzusprechen.

Tabelle II

Substanz	Vorbehandlung	Metall-Gehalt in %	$\chi_g \cdot 10^6$ bei $H_{max.}$ in Oersted 2100	3700
Kobalt-Phthalocyanin: ber. 10,3% Co	aus H_2SO_4-Lösung gefällt	10,7	3,93	3,74
	nochmals umgefällt	—	3,11	3,11
	„ „	10,5	2,47	2,36
Eisen-Phthalocyanin: ber. 9,8% Fe	aus H_2SO_4-Lösung gefällt	9,1	6,86	6,16
	nochmals umgefällt	9,4	3,92	3,78
	„ „	9,8	2,66	2,43

Bei diesen Verbindungen sind also ferromagnetische Verunreinigungen vorhanden, die sich nur sehr schwer entfernen lassen. Da das Kobaltsalz aus dem etwas ferromagnetischen Kobaltoxyd, das Eisensalz aus dem sehr stark ferromagnetischem Eisen hergestellt war, lag die Vermutung nahe, daß diese Ausgangsstoffe bei den Reinigungsprozessen nicht restlos entfernt waren. Daher haben wir neue Präparate aus den Sulfiden hergestellt, die ja nur sehr schwach magnetisch sind. Das Ergebnis war jedoch in keiner Weise verändert. Möglicherweise bilden sich die ferromagnetischen Verunreinigungen bei den Reinigungsoperationen immer wieder neu. Ehe man daher endgültige Werte für diese Verbindungen angeben kann, wird man die Reinigungsmethoden verfeinern müssen. Damit sind wir beschäftigt.

Trotz der experimentell noch mangelhaften Ergebnisse können wir jedoch schon einige wesentliche Folgerungen ziehen. Vergleicht man die Werte der Tab. II mit den Spalten 3, 4 und 5 der Tab. I, so erkennt man, daß die Spalte 3 unter allen Umständen auszuschließen ist. Salzartige Bindung des Kobalts und Eisens ist also ganz sicher nicht vorhanden.

Aber auch das bei der Nickelverbindung bewährte Schema 5 scheint hier nicht ausreichend. Noch einigermaßen der Theorie entsprechend liegen die Verhältnisse bei der Kobaltverbindung. Das Präparat mit dem niedrigsten Magnetismuswert führt hier bei Zimmertemperatur bei den Meßfeldstärken von 2100 bzw. 3700 Oersted zu „effektiven" Momenten von 2,00 bzw. 1,98 Bohrschen Magnetonen, während die Theorie 1,73 verlangt. Da das Präparat offenbar noch eine ferromagnetische Verunreinigung enthält, ist die Abweichung im richtigen Sinne. Noch

besser ist die Übereinstimmung bei $-78°$ (1,84 bzw. 1,81 Magnetonen). Aber bei $-183°$ erhielt man nur 1,47 bzw. 1,45 Magnetonen, d. h. einen deutlich zu niedrigen Wert, der nicht ohne weiteres zu erklären ist. Wir müssen also sagen, daß — soweit man es bisher übersehen kann — das Verhalten der Kobaltverbindung von der Theorie nur in erster Näherung wiedergegeben wird.

Ganz versagt das Schema der Spalte 5 für die Eisenverbindung. Das Präparat mit dem niedrigsten Magnetismus führte hier bei verschiedenen Temperaturen zu folgenden effektiven Momenten:

$t°$	$H_{max.}$ in Oersted		
	2100	3700	
+ 17	2,06	1,98	Bohrsche Magnetonen
− 78	1,85	1,80	
−183	1,62	1,58	

In keinem Falle wird also der von der Theorie geforderte Wert (2,83 Magnetonen) auch nur einigermaßen erreicht. Das Verhalten ist also sicherlich komplizierter als dem einfachen Paulingschen Schema entspricht.

3. Beim Mangan erhielten wir aus sehr reinem Metall leicht und reproduzierbar schwarz-grüne Präparate, deren Mangangehalt zwischen 8,0 und 8,4% lag, während die Theorie 9,7% verlangt. Diese Manganverbindungen unterscheiden sich von den übrigen Verbindungen, wie bereits erwähnt, grundlegend dadurch, daß man sie nicht aus Schwefelsäure umfällen kann; der beim Aufgießen der Lösung auf Eis erhaltene blaugrüne Niederschlag ist ebenso wie bei der Magnesiumverbindung metallfrei. Diese Sonderstellung des Mn^{2+}-Ions gegenüber den Fe^{2+}-, Co^{2+}- usw. Ionen entspricht vielfachen anderen Erfahrungen[1]).

Es scheint nicht unwahrscheinlich, daß dieses besondere Verhalten des Mangan-Phthalocyanins dadurch bewirkt ist, daß das Metall darin, wie in der Magnesiumverbindung, als Ion gebunden ist. Unsere bisherigen magnetischen Messungen haben allerdings noch keine Entscheidung bringen können, da wir vorläufig nur Rohprodukte untersuchen konnten. Diese ergaben alle von der Feldstärke und Temperatur unabhängige Momente von 4,7—4,9 Magnetonen. Wie die Tab. I zeigt, ist das aber gerade ein Mittelwert zwischen den Spalten 3 und 5. Für die endgültige Klärung dieser Frage ist also auch hier Voraussetzung, daß es uns gelingt, eine wirksame Reinigungsmethode zu finden.

[1]) Vgl. W. Klemm u. W. Biltz, Ztschr. Elektrochem. 39, 597 (1933) sowie W. Biltz, Raumchemie der festen Stoffe, Leipzig 1934, S. 137ff.

Zusammenfassend läßt sich also folgendes sagen:

Für das Nickel-, Kobalt- und Eisen-Phthalocyanin ist durch magnetische Messungen sicher bewiesen, daß das Metall nicht in salzartiger Form vorliegt. Nach dem chemischen Verhalten ist dies Ergebnis auch auf die Kupfer- und Zinkverbindung zu übertragen.

Eine Ausnahmestellung nimmt dagegen in dieser Reihe das Mangansalz ein, das — ebenso wie das Magnesiumsalz — das Metall viel weniger fest gebunden enthält.

Das magnetische Verhalten des Nickel- und Kupfer-Phthalocyanins ist experimentell und theoretisch als geklärt anzusehen. Dagegen ist für die restlose Aufklärung der Verhältnisse bei der Kobalt-, Eisen- und Manganverbindung die Herstellung von noch weitergehend gereinigten Präparaten Voraussetzung.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Gesellschaft der Freunde der Technischen Hochschule Danzig danken wir für materielle Unterstützung der vorliegenden Untersuchung.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität zu Breslau

Über einige neue Tri-äthylendiamin-kobaltisalze mit gemischtem Anion

Von **Karl Hoehne**

(Eingegangen am 28. März 1935)

Die Hexammin- und Triäthylendiamin-kobalti-kationen zeichnen sich durch die auffallende Fähigkeit aus, nebeneinander verschiedene Säurereste als Anionen zu binden. So kennen wir das Hexammin-kobalti-sulfat-nitrat, das entsprechende -carbonat-chlorid, das Triäthylendiamin-kobalti-sulfat-chlorid und noch andere Kobaltisalze dieser Reihen mit gemischtem Anion[1]).

Bei einer Untersuchung des schwer-löslichen Rückstandes, der bei der Darstellung des Trinitro-triammin-kobalts zurückbleibt, konnte ich noch einige derartige Salze gewinnen.

50 g dieses gelben Salzgemisches, das nach Erdmann und Jörgensen ein Gemisch aus Tetranitro-diammin-salzen, dem sehr schwer löslichen Croceo-doppelsalz[2]), sowie aus verschiedenen anderen Nitrosalzen ist, wurden mit 25 g 50-prozent. Äthylendiaminlösung in 150 g Wasser versetzt und in einer Schale auf dem Wasserbade 30 Minuten erwärmt. Dabei ging ein Teil des Salzes in Lösung. Der gelbe Rückstand wurde abfiltriert und unter Eiskühlung mit 65 ccm konz. Salzsäure versetzt; dann wurde noch 2 Stunden lang in die gekühlte Lösung Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Der Rückstand war ein braunrotes Pulver. Er wurde abfiltriert und weiter verarbeitet. Aus dem grünen Filtrat fiel beim Versetzen mit Äther unter Eiskühlung eine kleine Menge eines dunkel-bronzebraunen feinkrystallinen Salzes aus, das bei der mikroskopischen Untersuchung geringe Beimengungen eines grünen Pro-

[1]) Gmelin, Handb. d. anorg. Chem., Band Kobalt, Teil B, S. 58 bis 72, 78—80.

[2]) Jörgensen, Ztschr. anorg. Chem. 7, 303 (1894).

duktes aufwies und das deshalb hier nicht weiter untersucht wurde. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft und in der Kälte mit Alkohol gefällt. Wir erhielten ungefähr 3 g schwarz-grüne Krystallblättchen und -nadeln von etwa 0,5 cm Länge, die sich in Wasser unter Zurücklassung eines gelben Rückstandes teilweise lösten. Gegen konz. Salzsäure waren sie recht beständig; mit konz. Ammoniaklösung gaben sie eine braunrote Lösung. Bei nochmaligem Fällen der Lösung mit Äther erhielten wir weitere 6 g dieses Salzes in feineren Krystallen von 1—2 mm Länge, die aber dieselben Eigenschaften wie das erste Produkt, nur wegen der geringeren Korngröße einen mehr graugrünen Farbton besaßen. Mit Alkohol und Äther gewaschen behielten sie auch im Exsiccator über Calciumchlorid nach längerer Zeit ihren Glanz. An der Luft nehmen sie rasch Wasser auf. Nach diesem Verhalten und auf Grund der folgenden Analysenwerte erweist sich das grüne Salz als ein Doppelsalz des Triäthylendiamin-kobaltichlorids mit Kobaltochlorid: $[Co\,en_3]Cl_3 . CoCl_2 . n\,H_2O$. Bei den hier untersuchten Proben schwankte der Wassergehalt zwischen 1 und $2\,H_2O$. Diese Beobachtungen an dem grünen Salz decken sich vollkommen mit denen von Kurnakow[1]), der es auf anderem Wege bereits 1898 erhalten und beschrieben hat. Für das Monohydrat berechnen sich 35,94% Cl, 23,91% Co und 17,04% N, während wir 35,74% Cl, 23,80% Co und 16,64% N fanden.

An der Luft ging das über Calciumchlorid aufbewahrte Salz unter Wasseraufnahme in das Dihydrat über, wie die Analysen zeigten.

Da dieses Salz sich nach Kurnakow leicht aus seinen Komponenten bildet, so muß man folgern, daß der Rückstand von der Trinitro-triammin-kobalt-Herstellung ursprünglich auch etwas Hexammin-kobalti-chlorid enthalten hat, das dann bei der Behandlung mit Äthylendiamin sich in das Trien-kobaltichlorid umwandelt und mit dem nebenbei durch Zersetzung und Reduktion in der stark salzsauren Lösung aus Kobaltikomplexsalzen entstandenen Kobaltochlorid zum Doppelsalz $[Co\,en_3]Cl_3 . CoCl_2 . n\,H_2O$ zusammenlagert. Daß tatsächlich solche Zersetzungs- und Reduktionsvorgänge stattfinden, zeigten zahl-

[1]) Kurnakow, Ztschr. anorg. Chem. 17, 223 (1898).

reiche Versuche, bei denen z. B. bei der Darstellung von Dichloro-aquo-en-ammin-kobaltichlorid durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die Aufschlemmung von Trinitro-en-amminkobalt aus der stark salzsauren Lösung dunkelblaue Krystalle von $en_2H_4[CoCl_6]$ ausfielen.[1])

Bei einem zweiten analogen Versuch wurden 40 g Rückstand der Trinitro-triamminherstellung mit 20 g 50%-iger Äthylendiaminlösung in 80 ccm Wasser versetzt und 30 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Der unlösliche bräunlich-gelbe Rückstand von etwa 22 g Gewicht wurde mit 15 ccm konz. Salzsäure versetzt, worauf 1 Stunde lang gasförmiger Chlorwasserstoff unter Kühlung mit Eis eingeleitet wurde, so daß die sich bildenden Stickoxyde nur langsam entweichen konnten. Von dem dunkelbraunroten Niederschlage, der in beträchtlicher Menge ausfiel, wurde abfiltriert und das grüne Filtrat sofort mit Alkohol und etwas Äther gefällt. Wir erhielten so etwa 2 g eines rötlich graubraunen Salzes, das einen Stich ins Grünliche besaß und dichroitisch war; denn bei Lampenlicht zeigte es eine reine, intensiv grüne Farbe. Unter dem Mikroskop erwies es sich als vollkommen einheitlich und zeigte deutliche Spaltbarkeit parallel zu den Umrissen der kleinen Täfelchen, die hier rötlich graubraun erschienen. Besonders charakteristisch ist eine diagonal verlaufende kreuzförmige Felderteilung der Kryställchen. In Wasser ist das Salz mit gelbroter Farbe löslich; in Salzsäure löst es sich wenig und mit grüner Farbe. Bei schwachem Erwärmen gibt es hier NO_2 ab.

Die über Kalziumchlorid getrocknete Substanz ergab 28,51% Cl und 23,41% Co, während ein Salz $[Co\,en_3]NO_2.Cl_2.CoCl_2.H_2O$ 28,15% Cl und 23,41% Co erfordert. An der Luft nimmt das Salz etwas Feuchtigkeit auf und geht in das Dihydrat über, das 18,79% N, 13,80% C und 5,60% H verlangt, während wir 19.00% N, 13,03% C und 4,59% H erhielten. Es lag also ein neues Salz mit gemischtem Anion vor.

Um das bisher noch unbekannte einfache Triäthylendiaminkobalti-nitrit-dichlorid herzustellen, wurde folgender Weg eingeschlagen, bei dem auch das Dinitritchlorid gewonnen wurde.

[1]) Jul. Meyer u. K. Hoehne, Ztschr. anorg. u. allgem. Chem. 222, 163 (1935).

20 g Triäthylendiamin-cobalti-chlorid wurden in 100 ccm Wasser gelöst und mit 7,7 g Silbernitrit — also 1 Mol. Nitrit auf 1 Mol. Chlorid — versetzt und hierauf 3 Stunden in der Schüttelmaschine geschüttelt. Dann wurde vom gebildeten Silberchlorid abfiltriert. Eine Probe zeigte, daß das Silbernitrit quantitativ in Silberchlorid übergegangen war. Die filtrierte Lösung wurde in einer Schale auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Die auftretenden schönen orangefarbenen Krystalle erwiesen sich als reines Trienchlorid. Eine zweite Fraktion, die durch stärkeres Eindampfen erhalten war, erwies sich ebenfalls als reines Chlorid.

Das Filtrat von diesen beiden Krystallfraktionen wurde noch weiter eingedampft und in der Kälte mit Alkohol und Äther gefällt. Das feinkrystallinische rotgelbe Salz lieferte bei der Analyse 9,07% Chlor und 15,49% Co, während das Dinitritchlorid $[Co\,en_3](NO_2)_2Cl.3\,H_2O$ 9,37% Cl und 15,58% Co enthält.

Bei noch weiterem Eindampfen des Filtrats schied sich endlich ein rotgelbes Salz ab, daß das gesuchte Nitrit-dichlorid $[Co\,en_3]NO_2.Cl_2.H_2O$ war. Es enthielt 18,92% Cl u. 15,64% Co, während das Nitrit-dichlorid 18,97% Cl und 15,76% Co enthält.

Es zeigt sich also, daß aus einer Lösung des Trienkobaltsalzes mit Chlor- und Nitrit-anionen beim Konzentrieren zuerst das schwerstlösliche Trichlorid ausfällt. Dann folgt das etwas löslichere Dinitritchlorid in guter Übereinstimmung mit der Tatsache, daß sich bei Hexamminsalzen mit verschiedenen Anionen, die einerseits aus Halogen, anderseits aus anderen Säureresten bestehen, in den meisten Fällen Salze mit nur einem anionisch gebundenen Halogenatom bilden. Bei einer Zusammenstellung der bisher bekannten Salze fand ich dies in 18 von 22 Fällen bestätigt.

Als letzte Krystallfraktion scheidet sich dann das noch leichter lösliche Nitrit-dichlorid aus. Es ist durchaus wahrscheinlich, daß aus dem Rest der Lösung schließlich das sehr leicht lösliche Trien-kobalti-trinitrit gewonnen werden kann[1].

Es existiert also jetzt die vollständige Salzreihe:
$[Co\,en_3]Cl_3$, $[Co\,en_3]Cl_2.NO_2$, $[Co\,en_3]Cl.(NO_2)_2$, $[Co\,en_3](NO_2)_3$.
Die Löslichkeit dieser Salze ändert sich jedoch nicht regelmäßig.

[1]) Jaeger, Akad. Amsterdam Versl. 23, 1315 (1914/15); Ztschr. Kryst. 55, 245 (1915—20).

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität zu Breslau

Die quantitative Analyse von Neusilber, Nickelin, Konstantan und ähnlichen Legierungen unter besonderer Berücksichtigung potentiometrischer Verfahren

Von **Werner Hiltner** und **Luzia Seidel**

(Eingegangen am 3. April 1935)

Die Möglichkeit, Nickel und Zink nebeneinander wie auch in Gegenwart von Mangan potentiometrisch zu bestimmen[1]), ließ es zweckmäßig erscheinen, dieses Verfahren bei der quantitativen Analyse von Legierungen anzuwenden, die solche Metalle als wesentliche Bestandteile enthalten. Dies sind Neusilber, Argentan, Nickelin, Packfong usw., die sich aus Kupfer, Nickel und Zink zusammensetzen und als Nebenbestandteile zumeist etwas Eisen und Blei enthalten. Eine ähnliche Zusammensetzung haben Konstantan und einige Legierungen, die als Widerstandsdraht Verwendung finden, jedoch als wesentlichen Bestandteil noch Mangan enthalten, während das Blei vollständig und auch das Zink zumeist fehlt.

Der hierbei einzuschlagende Weg wurde dadurch bestimmt, daß sich Kupfer sowohl als auch Kupfer und geringere Mengen Blei in einfacher, bequemer Weise sehr schnell und mit großer Genauigkeit elektrolytisch aus salpetersaurer Lösung in Gegenwart von Harnstoff abscheiden lassen. Nach der Elektrolyse salpetersaurer Lösungen von Neusilber, Argentan, Nickelin, Packfong usw. bleibt eine Lösung zurück, die noch Nickel und Zink sowie geringe Mengen Eisen enthält. Nickel und Zink können in dieser Lösung dann nach dem bekannten Verfahren[1]) mit KCN- bzw. Na_2S-Lösung potentiometrisch bestimmt

[1]) W. Hiltner u. W. Grundmann, Ztschr. anorg. u. allgem. Chem. 218, 1 (1934).

werden. Die potentiometrische Bestimmung von Zink mit Na_2S-Lösung wird jedoch durch die Gegenwart von Eisen gestört. Wir haben zunächst nicht versucht, das störende Eisen unschädlich zu machen, wie dies vielleicht auch möglich wäre, sondern gingen so vor, daß das Eisen zuvor aus der Lösung nach dem Acetatverfahren abgeschieden wurde. Dies ist insofern kein Nachteil, als die vorhandenen Eisenmengen außerordentlich gering sind und daher bequem nach diesem Verfahren aus der Lösung abgeschieden und filtriert werden können. — Bei der Analyse von Legierungen, die — wie z. B. Konstantan, Widerstandsdraht und dgl. — auch Mangan enthalten, kann das Kupfer ebenfalls durch Elektrolyse aus salpetersaurer Lösung abgeschieden werden. Dabei geht allerdings eine beträchtliche Menge des Mangans an die Anode und scheidet sich dort als MnO_2 ab. Dies ist jedoch ohne Belang, da die Manganbestimmung in einer besonderen Einwaage neben den anderen Legierungsbestandteilen vorgenommen werden kann. Nach der Elektrolyse wäre dann das Eisen wieder nach dem Acetatverfahren abzuscheiden und im Filtrat das Nickel mit KCN-, das vielleicht ebenfalls vorhandene Zink mit Na_2S-Lösung potentiometrisch zu titrieren. — Die auf diesem Wege nach der am Schluß der Arbeit wiedergegebenen Arbeitsvorschrift erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 1 auszugsweise wiedergegeben.

Tabelle 1

Einwaage	% Cu		% Ni		% Zn	
g	gef.	enth.	gef.	enth.	gef.	enth.
Saxonia-Metall [Cu, Ni, Zn, (Pb, Fe)]						
0,6005	52,02	52,2	33,29	33,4	12,37	12,3
0,6013	52,28	52,2	33,42	33,4	12,25	12,3
Neusilber [Cu, Ni, Zn, (Co, Fe)]						
0,6006	60,44	60,4	15,86	15,9	23,46	23,6
0,5977	60,56	60,4	15,9	15,9	23,69	23,6
Konstantan [Cu, Ni, Mn, (Fe)]						
0,6032	53,3	53,3	44,95	45,04		
0,6070	53,2	53,3	45,02	45,04		

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Widerstandsdraht [Cu, Ni (Fe, Co)]

Einwaage	% Cu		% Ni (+ geringe Mengen Co)	
g	gef.	enth.	gef.	enth.
0,6003	53,97	54,0	45,91	45,9
0,6053	54,04	54,0	46,01	45,9

Die potentiometrische Bestimmung des Mangans

Es war wünschenswert, auch das Mangan potentiometrisch in einfacher Weise zu titrieren. Liegen nur geringe Mangan-mengen vor, wie dies bei der Art der von uns untersuchten Legierungen der Fall ist, so gelingt die potentiometrische Bestimmung mit großer Genauigkeit nach dem Silber-Persulfat-verfahren, das in einer abgeänderten Form für die potentiometrische Manganbestimmung im Stahl[1]) mit gutem Erfolg angewendet wird. Nach diesem Verfahren wird das Mangan in Gegenwart von Silberionen als Katalysator mit Ammoniumpersulfat in saurer Lösung zum Permanganat oxydiert, der Überschuß an Persulfat durch Verkochen zerstört und das Permanganat schließlich mit Oxalsäure potentiometrisch titriert. Die Anwendung von Oxalsäure hat dabei den Vorteil, daß diese von schwächeren Oxydationsmitteln nicht angegriffen, durch Permanganat jedoch quantitativ oxydiert wird. Die Titration kann daher auch in salpetersaurer Lösung vorgenommen werden. — Wir haben einige Versuche unternommen, dieses Verfahren auch für die potentiometrische Manganbestimmung in Konstantan, Widerstandsdraht und dgl. anzuwenden und sind zu guten Ergebnissen gelangt, wie die in Tab. 2 auszugsweise wiedergegebenen Zahlen es zeigen.

Es ergibt sich folgende Arbeitsvorschrift: 0,4—0,6 g der Legierung werden in 20 ccm halbkonz. Salpetersäure gelöst und die Stickoxyde durch Verkochen entfernt. Dann verdünnt man die Lösung auf etwa 100 ccm und versetzt sie mit einigen Grammen Harnstoff. Die warme Lösung wird dann bei einer Klemmenspannung von 2,5 Volt elektrolysiert. Das Kupfer

[1]) W. Hiltner u. C. Marwan, Ztschr. analyt. Chem. 91, 401 (1932).

Tabelle 2

Einwaage: 1 g

ccm 0,04 n-Oxalsäure	log. Titer	% Mn gef.	% Mn enth.
	Widerstandsdraht:		
10,25	0,4139	0,495	0,500
10,47	0,4139	0,506	0,500
10,34	0,4139	0,500	0,500
	Konstantan:		
36,85	0,4139	1,78	1,77
36,50	0,4139	1,76	1,77
36,9	0,4139	1,78	1,77

wird an der Kathode als Metall, das Blei an der Anode als PbO_2 abgeschieden und ausgewogen. Enthielt die Legierung kein Blei, aber Mangan, so bedeckt sich die Anode mit MnO_2. Diese Abscheidung wird nicht ausgewertet. Zur Reinigung der Anode vom Braunstein taucht man diese in Schwefelsäure, der man etwas Wasserstoffsuperoxyd zugefügt hat.

Nach der Elektrolyse versetzt man die Lösung mit Natronlauge bis zum Auftreten einer schwachen Trübung, die man mit einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure wieder fortnimmt. Dann gibt man 20 ccm 2 n-Natriumacetatlösung hinzu, erwärmt die Lösung, jedoch nicht bis zum Sieden, und läßt sie einige Zeit warm stehen. Dann wird von den abgeschiedenen basischen Ferrisalzen abfiltriert und der geringe Niederschlag mit etwas warmem Wasser ausgewaschen. Der Niederschlag wird in etwas konz. Salzsäure unter Nachwaschen mit etwas verdünnter warmer Salzsäure vom Filter gelöst; im Filtrat wird das Eisen nochmals mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag wieder in Salzsäure gelöst und das Eisen dann nach einem der bekannten Verfahren potentiometrisch bestimmt [1]).

Das Filtrat vom Eisenniederschlag wird in einem Meßkolben auf 250 oder 500 ccm aufgefüllt.

In 50 oder 100 ccm davon bestimmt man zunächst das Nickel. Man versetzt die Lösung mit 2 g Weinsäure und

[1]) W. Hiltner, Ausführung potentiometrischer Analysen (Julius Springer, Berlin 1935).

macht die dann stark ammoniakalisch (konz. Ammoniak). Dann wird mit 0,1 n-KCN-Lösung unter Verwendung des Elektrodenpaares Silbersulfid/stab. Silberelektrode[1]) bis zum Potentialsprung titriert.

In einer zweiten Menge von 150—250 ccm bestimmt man das Zink. Die Lösung, die nicht sauer reagieren darf (abstumpfen mit einem Überschuß an Natriumacetat — ein Überschuß an Natronlauge darf nicht vorhanden sein!) wird mit etwa 3 g neutralem Natriumtartrat, das in wenig Wasser gelöst ist, und soviel 0,1 n-KCN-Lösung versetzt, wie bei der vorhergegangenen Nickelbestimmung zur Komplexbildung des Nickels als $Ni(CN)_4''''$, als notwendig ermittelt wurde. Hierbei muß ein Überschuß an KCN-Lösung vermieden werden. Einige wenige Tropfen im Überschuß schaden jedoch nicht, wenn auch der Potentialsprung bei der Titration des Zinks dadurch verkleinert wird. In dieser Lösung wird dann das Zink potentiometrisch mit 0,1 n-Na_2S-Lösung titriert. Als Elektrodenpaar dient wieder das Paar Silbersulfid/stab. Silberelektrode[1]).

Die Manganbestimmung wird in einer gesonderten Einwaage vorgenommen.

Etwa 1 g der Legierung wird in 30 ccm halbkonz. Salpetersäure unter Erwärmen gelöst. Die Lösung wird dann mit Wasser verdünnt und von einem eventuell vorhandenen Rückstand abfiltriert. Dann bringt man sie auf ein Volumen von etwa 150 ccm, gibt 10 ccm Silbernitratlösung (5 g auf 1000 ccm), 30 ccm Ammoniumpersulfatlösung (500 g auf 1000 ccm) und 8 bis 10 ccm konz. Schwefelsäure hinzu und erhitzt sie zum Sieden. Dabei färbt sich die Lösung allmählich rot. Um das überschüssige Persulfat zu zerstören, zugleich aber eine Reduktion des Mangans zu vermeiden, kocht man die Lösung so lange, bis die Sauerstoffentwicklung beendet ist und die Lösung zu stoßen beginnt. Dann titriert man die etwa 70—90° C warme Lösung mit 0,04—0,02 n-Natriumoxalatlösung unter Verwendung von Platin als Indikatorelektrode (als Vergleichselektrode kann die Silberjodidelektrode verwendet werden) bis zum Potentialsprung.

---

[1]) W. Hiltner u. W. Grundmann, Ztschr. physik. Chem. A 168, 294 (1934).

Zusammenfassung

Es wird ein Weg gewiesen, auf dem die quantitative Analyse von Neusilber, Nickelin, Konstantan, Saxoniametall und Legierungen ähnlicher Zusammensetzung schnell und bequem durchgeführt werden kann.

Kupfer und Blei werden elektrolytisch bestimmt. Der Gehalt an Zink, Nickel, Mangan und Eisen wird mit Hilfe potentiometrischer Verfahren ermittelt.

Breslau, Chem. Institut d. Universität.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau

Über die potentiometrische Bestimmung der Unterphosphorsäure in Gegenwart von Phosphorsäure und phosphoriger Säure

Von **Werner Grundmann** und **Ruth Hellmich**

Mit 3 Figuren

(Eingegangen am 3. April 1935)

Die Unterphosphorsäure bildet ein schwer lösliches Silbersalz, dessen Löslichkeit allerdings stark von dem p_H-Wert der Lösung abhängt. So ist dieses Salz in stärkeren Mineralsäuren leicht löslich, während es in neutraler, besonders aber in schwach alkalischer Lösung sehr schwer löslich ist.

Für die quantitative Bestimmung der Unterphosphorsäure wurde das Silbersalz zuerst von Probst[1]) herangezogen, der das Silbersubphosphat abfiltriert, in Ammoniak löst und das Silber schließlich wieder als Silberchlorid ausfällt und zur Wägung bringt. L. Wolf und W. Jung[2]) führten diese argentometrische Bestimmungsmethode der Unterphosphorsäure maßanalytisch durch, und zwar auf indirektem Wege. Diese indirekte Bestimmung der Unterphosphorsäure soll auch in Gegenwart von Phosphorsäure und phosphoriger Säure möglich sein. Um das Ausfallen von Silberphosphat dabei zu verhindern, arbeiten die Verfasser in stärker saurer Lösung. In saurem Medium ist jedoch auch Silbersubphosphat bedeutend löslicher. Deshalb fällen sie die Unterphosphorsäure mit einem größeren Überschuß von Silbernitrat aus, da durch den Überschuß die Löslichkeit des Silbersubphosphates in ausreichendem

[1]) Probst, Ztschr. anorg. u. allgem. Chem. **179**, 155 (1929).

[2]) L. Wolf u. W. Jung, Ztschr. anorg. u. allgem. Chem. **201**, 337, 353 (1931).

Maße zurückgedrängt wird. In der filtrierten Lösung bestimmen sie das überschüssige Silber nach Volhard mit Ammoniumrhodanid.

Nach unseren Versuchen erhält man nach dieser indirekten Methode nur in Abwesenheit von phosphoriger Säure befriedigende Resultate. Auch wir stellten fest, daß man auf jeden Fall den Überschuß an Silbernitrat sehr groß wählen muß. Trotzdem sind die erhaltenen Resultate immer zu hoch. Dies ist wohl dadurch zu erklären, daß die Filtration vorsichtig ausgeführt werden muß, dann aber die phosphorige Säure genügend Zeit hat, um reduzierend auf das Silbernitrat einzuwirken. Wir bestimmten bei diesen Versuchen den Überschuß an Silbernitrat potentiometrisch unter Verwendung der Silberjodidelektrode als Indicatorelektrode.

Es gelang uns jedoch unter Verwendung der Silberhalogenidelektroden als Indicatorelektrode die Unterphosphorsäure direkt potentiometrisch mit Silbernitrat zu bestimmen, auch in Gegenwart von Phosphorsäure und phosphoriger Säure. W. Jung[1]) gibt in seiner Dissertation schon diese direkte argentometrische Bestimmung der Unterphosphorsäure an, prüft aber nicht, ob diese Titration auch in Gegenwart von phosphoriger Säure durchführbar ist. Als Indicatorelektrode benutzt er eine Silberelektrode. Wir stellten fest, daß man die Titration in Gegenwart von phosphoriger Säure schnell durchführen muß, da sich der Niederschlag bald dunkel färbt und sonst infolge der reduzierenden Wirkung der phosphorigen Säure ein Mehrverbrauch eintreten würde. Da wir bei unseren Versuchen aber ein Zwillingsröhrenpotentiometer nach W. Hiltner[2]) verwendet haben, ist eine schnelle Durchführung der Titration sehr leicht möglich. Die Lösung darf jedoch keine unterphosphorige Säure enthalten, da diese augenblicklich reduzierend wirkt.

Wir stellten außerdem fest, daß Silberchlorid, -bromid, -jodid, -rhodanid und -cyanid quantitativ vor dem Silbersubphosphat ausfallen. Dies erklärt sich, trotzdem das Löslichkeitsprodukt von Silbersubphosphat wesentlich kleiner ist als

[1]) W. Jung, Diss. Berlin 1931.
[2]) W. Hiltner, Chemische Fabrik 6, 111 (1933).

das der genannten Silbersalze, dadurch, daß die Silbersalze nach der Größe der Silberionenkonzentration ausfallen. Daraus folgt, daß die Silberionenkonzentration von Silbersubphosphat größer sein muß als die von Silberchlorid, anderseits aber kleiner als die von Silberphosphat. Denn Silberphosphat fällt erst nach dem Subphosphat aus.

Praktischer Teil

Bei unseren Versuchen benutzten wir als Indicatorelektrode eine der Silberhalogenidelektroden, in den meisten Fällen die Silberjodidelektrode, und als Vergleichselektrode die stabilisierte Silberelektrode, deren Herstellung früher beschrieben wurde[1]). Beide Elektroden sind an einem gemeinsamen Halter befestigt, so daß die Durchmischung der Lösung gut mit der Hand erfolgen kann. Als Meßinstrument diente das Zwillingsröhrenpotentiometer, so daß die Titration sehr schnell durchgeführt werden kann. Das reine Natriumsubphosphat, von dem eine n/10-Lösung hergestellt wurde, wurde nach der Vorschrift von Rosenheim und Pinsker[2]) hergestellt. Wir erhielten dabei eine sehr gute Ausbeute. Wir konnten jedoch feststellen, daß dieses reine Natriumsubphosphat, das wir nach mehrmaligem Umkrystallisieren erhielten, durch Trocknen bei 50° Wasser verliert, was auch im Einklang steht mit der Feststellung von Tauchert[3]). Dem Salz kommt dann nicht mehr genau die Formel $Na_2H_2P_2O_6.6H_2O$ zu. Der Gehalt des Salzes an Subphosphat wurde gravimetrisch ermittelt, nachdem die Lösung mit Brom oxydiert worden war.

Die Bestimmung der Unterphosphorsäure in reiner Lösung von Natriumsubphosphat ist nicht möglich. Wir erhielten dann keinen Potentialsprung, da wohl durch die Bildung von Silbersubphosphat im Verlauf der Titration Salpetersäure langsam frei wird. Es ist auf jeden Fall notwendig, wie schon W. Jung angibt, die Lösung zu puffern. Als Puffergemisch benutzt Jung Dinatriumphosphat und Natriumacetat. Wir benutzten

---

[1]) W. Hiltner, W. Grundmann, Ztschr. physikal. Chem. A. 168, 291 (1934).

[2]) Rosenheim u. Pinsker, Ber. 43, 2005 (1910).

[3]) Tauchert, Diss. München 1913.

zunächst Natriumacetat, um nur Subphosphationen in der Lösung zu haben. Die Lösung reagierte vor der Titration nach dem Zusatz von Natriumacetat auf Bromthymolblau gerade alkalisch, war also schwach blau gefärbt. Die erhaltenen Resultate dieser Titration sind in Tab. 1 auszugsweise wiedergegeben, der Verlauf einer solchen Titration bei Verwendung der Silberjodidelektrode als Indicatorelektrode in Fig. 1.

Tabelle 1

ccm 0,1 n-$AgNO_3$	log Titer	$H_4P_2O_6$ gef.	enth.
11,5	98 379	0,0449 g	0,0450 g
11,6	98 379	0,0453 „	0,0450 „
23,0	98 379	0,0898 „	0,0900 „
23,1	98 379	0,0902 „	0,0900 „
34,6	98 379	0,1349 „	0,1350 „

Mit derselben Genauigkeit gelang die Bestimmung bei Verwendung von Dinatriumphosphat als Pufferlösung. Allerdings ist der Potentialsprung etwas kleiner.

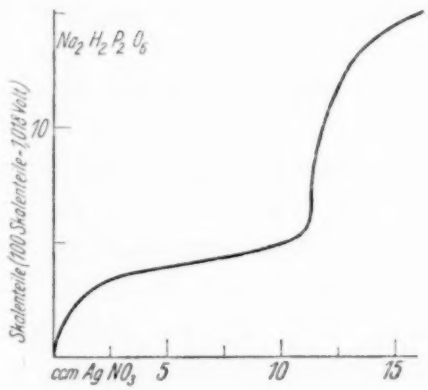


Fig. 1

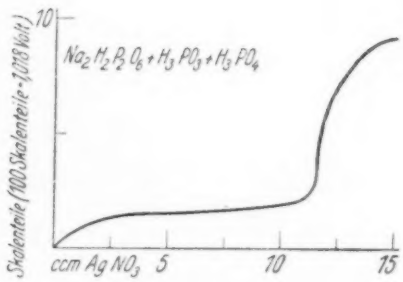


Fig. 2

Von besonderem Interesse war nun die Titration in Gegenwart von Phosphorsäure und phosphoriger Säure. Auch diese Titration wurde in schwach alkalischer Lösung (Natriumacetat) ausgeführt. Als Indicator diente wieder Bromthymolblau. Bei schneller Ausführung der Titration erhielten wir dann, wie aus Tab. 2 hervorgeht, sehr gute Resultate. Der Verlauf einer solchen Titration ist in Fig. 2 wiedergegeben.

Tabelle 2

ccm 0,1 n-H_3PO_3	ccm 0,1 n-H_3PO_4	ccm 0,1 n-$AgNO_3$	log Titer	$H_4P_2O_6$ gef.	$H_4P_2O_6$ enth.
10	—	11,5	98 379	0,0449 g	0,0450 g
10	10	11,5	98 379	0,0449 „	0,0450 „
10	10	23,1	98 379	0,0902 „	0,0900 „
50	20	11,5	98 379	0,0449 „	0,0450 „
20	40	11,6	98 379	0,0453 „	0,0450 „
50	40	23,1	98 379	0,0902 „	0,0900 „

Es wurde nun der Lösung von Natriumsubphosphat noch eine Lösung von NaCl, NaJ, KCN oder KCNS beigegeben, um festzustellen, ob ein Zwischenpotentialsprung auftritt und in welcher Reihenfolge die Silbersalze ausfallen. Wir fanden, daß sich alle diese Anionen neben Unterphosphorsäure genau bestimmen lassen und vor dem Silbersubphosphat quantitativ ausfallen. Es tritt ein deutlicher Potentialsprung auf, nachdem das jeweils zugegebene Anion mit Silbernitrat gefällt ist und erst dann erfolgt die Fällung von Subphosphat, wie aus Fig. 3 für NaJ neben Subphosphat zu ersehen ist. Ist KCN zugegen, so treten zunächst zwei Sprünge auf entsprechend der Bildung von $Ag(CN)_2$ und AgCN. Erst nach diesem zweiten Potentialsprung erfolgt die Fällung der Unterphosphorsäure, so daß wir also im ganzen drei Potentialsprünge erhielten. Ein Teil der Versuchsresultate ist in Tab. 3 zusammengestellt.

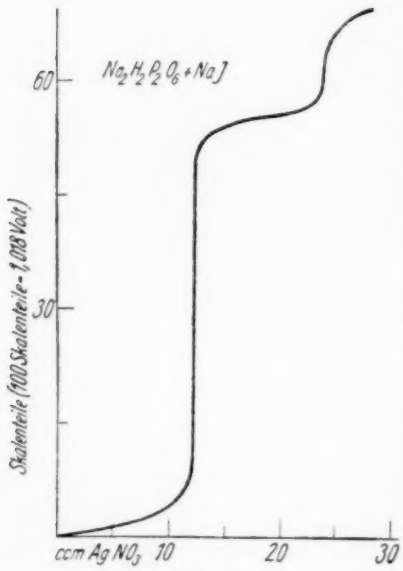


Fig. 3

Zusammenfassung

Die indirekte Titration der Unterphosphorsäure mit Silbernitrat und Ammoniumrhodanid liefert keine brauchbaren Werte.

Unterphosphorsäure läßt sich in schwach alkalischer Lösung (Natriumacetat) auch in Gegenwart von Phosphorsäure

Tabelle 3

ccm 0,1 n-$AgNO_3$		log Titer	gef.		enth.	$H_4P_2O_6$	
I	II					gef.	enth.
2,7	11,6	98 379	NaCl:	0,0152	0,0152	0,0453 g	0,0450 g
6,7	11,6	98 379		0,0377	0,0378	0,0453 „	0,0450 „
6,1	23,1	98 379	NaJ:	0,0881	0,0886	0,0902 „	0,0900 „
12,3	11,6	98 379		0,1776	0,1772	0,0453 „	0,0450 „
7,6	11,5	98 379	KCN:	0,0477	0,0476	0,0449 „	0,0450 „
15,2	23,1	98 379		0,0954	0,0952	0,0902 „	0,0900 „
10,1	11,6	98 379	KCNS:	0,0945	0,0945	0,0453 „	0,0450 „
20,2	11,5	98 379		0,1891	0,1890	0,0449 „	0,0450 „

und phosphoriger Säure direkt mit Silbernitrat bestimmen. Als Indicatorelektroden sind die Silberhalogenidelektroden geeignet.

Chlorid, Bromid, Jodid, Cyanid und Rhodanid fallen quantitativ vor dem Subphosphat aus und lassen sich jeweils neben dem Subphosphat genau bestimmen.

Mitteilung aus dem Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Danzig

Molekularrefraktion, Molekularvolumen und Siedepunkt bei Molekülgittern[1])

Von **Wilhelm Klemm**

Mit 5 Figuren

(Eingegangen am 19. März 1935)

§ 1. Einleitung. Betrachtungen über den Quotienten: Molekularrefraktion/Molekularvolumen (im folgenden als Quotient abgekürzt) waren früher häufig. Denn man sah in der Molekularrefraktion ein Maß für die Eigen-Volumina der Molekeln, so daß der Quotient ein Maß für die Raumerfüllung in dem betreffenden Zustande (Krystall oder Flüssigkeit) war. Solche Betrachtungen haben heute nur noch einen beschränkten Wert; denn die ihnen zugrunde liegende Theorie von Clausius-Mosotti kann nur noch als eine rohe Annäherung gelten. Zudem ist es nach den heutigen Ansichten über den Atombau überhaupt fragwürdig, wie weit man von einer bestimmten Größe eines Moleküls sprechen kann, da ja die Dichte der Elektronenwolken nach außen nicht sprunghaft, sondern allmählich abfällt. Immerhin darf nicht verkannt werden, daß im großen und ganzen der Quotient ein vernünftiges Bild von der Raumerfüllung gibt. Er liefert z. B. für das schon bei 4° abs. siedende, also offenbar sehr locker gebaute Helium einen Wert von rund 0,02 (= 2%), also eine sehr geringe, für den sehr hoch siedenden Kohlenstoff (Diamant) einen Wert von 0,62 (= 62%), also eine sehr dichte Raumerfüllung. Das

[1]) Die vorliegenden Betrachtungen wurden bereits vorgetragen bei der Tagung der nordwestdeutschen Chemiedozenten in Hamburg 1931, vgl. dazu Ztschr. angew. Chem. **45**, 114 (1932).

ist sicherlich richtiger als die Ergebnisse solcher Betrachtungen, die die betreffenden Krystalle aus starren Kugeln aufbauen, wobei man für das Helium eine Raumerfüllung von 74%, für den Diamanten eine solche von nur 34% erhält! Freilich gibt es einige, allerdings Ausnahmefälle[1]), bei denen der Quotient Werte annimmt, die unsinnig sind, z. B. bei einigen Alkalimetallen, bei denen die Refraktion der (gasförmigen!) Atome größer ist als das Atomvolumen der Metalle, so daß die Raumerfüllung also über 100% betragen würde; aber es ist hier auch sicherlich unzulässig, die freien Atome als unverändert im Metallgitter anzunehmen.

Der Quotient hat aber neuerdings noch eine besondere Bedeutung erhalten. Denn nach der Dispersionstheorie der van der Waalsschen Kräfte ist das Anziehungspotential eines Molekülpaars, bei dem weder Coulombsche noch Dipolkräfte vorhanden sind, durch den Ausdruck $E = -\frac{3}{4} \cdot h \nu_0 \left(\frac{\alpha}{r^3}\right)^2$ gegegeben, d. h. das Potential ist, wenn man von der Variation der Eigenfrequenz ν_0 absieht, dem Quadrat des Quotienten proportional; denn die Polarisierbarkeit α ist bekanntlich der Refraktion und r^3 dem Volumen proportional. Im Zusammenhang mit dieser Theorie ist es daher sicherlich nützlich, sich einmal an einem größeren Material über die Gesetzmäßigkeiten für den Verlauf des Quotienten bei Molekülgittern zu unterrichten.

Für solche Betrachtungen empfiehlt es sich, sich auf die Molekularvolumina beim absoluten Nullpunkt zu beziehen, für die durch die Untersuchungen von W. Biltz im letzten Jahrzehnt ein großes Material gesammelt worden ist. Mit Bezugnahme auf die Theorie der van der Waalsschen Kräfte wäre es besonders wertvoll, den Quotienten mit der Sublimationsenergie zu vergleichen. Da das ohne weiteres nicht möglich ist, weil die nötigen Unterlagen fehlen, sind in den folgenden Figuren die Quotienten gegen die Siedetemperaturen aufgetragen, welche nach der Troutonschen Regel ungefähr den Verdampfungswärmen parallel gehen.

---

[1]) Hierauf machte J. H. de Boer, Chemisch Weekblad 29, 34 (1932) aufmerksam.

Die experimentellen Daten für die Refraktion und die Siedepunkte wurden der Literatur entnommen. Man verwendete durchweg Refraktionswerte für die D-Linie. Richtiger wäre es, sich auf die Wellenlänge ∞ zu beziehen, jedoch liegt hier noch nicht genügend Material vor. Eine weitere Schwierigkeit liegt darin, daß die Refraktionswerte zum Teil für den gasförmigen, zum Teil für den flüssigen Zustand bestimmt sind. Wir haben von einer Umrechnung auf einen Vergleichszustand, etwa gasförmig, abgesehen, da die Unterschiede nicht sehr groß sind und außerdem die Unterlagen für eine Umrechnung noch nicht genügend gesichert erscheinen[1]). Zum anderen ist bei einigen Stoffen, die sublimieren, nur die Sublimationstemperatur, nicht aber die Siedetemperatur bekannt. Wir haben auch hier von dem Versuch einer Umrechnung abgesehen, da der Unterschied für unsere erste Übersicht nicht sehr wesentlich sein dürfte.

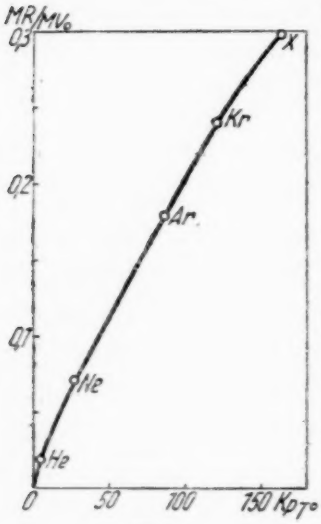


Fig. 1

§ 2. Der Verlauf des Quotienten bei den Edelgasen. Fig. 1 zeigt den Verlauf des Quotienten für die Edelgase. Erwartungsgemäß ergibt sich eine ganz glatte Kurve: mit steigendem Siedepunkt steigt auch der Quotient. Im Sinne der Clausius-Mosottischen Theorie würde dieses bedeuten, daß mit steigendem Siedepunkt, d. h. steigenden Gitterkräften, die Raumerfüllung größer wird.

§ 3. Mehratomige Moleküle ohne Dipolmoment. In Fig. 2 sind Stoffe mit zwei-, drei-, vier-, fünf-, sechs- und achtatomigen Molekülen aufgezeichnet, die entweder dipolfrei sind oder bei denen zum mindesten die Dipolkräfte neben den unpolaren van der Waalsschen Kräften zurücktreten dürften. Es ergibt sich auch hier ein sehr glatter Verlauf des Quotienten, wenn man jeweils die Stoffe mit gleicher Atomzahl zusammenfaßt — also eine ganz ähnliche Gesetzmäßigkeit, wie bei den Molekularwärmen. Zum Vergleich ist in der Fig. 2 (mit ① bezeichnet) die Kurve für die Edelgase ein-

[1]) Vgl. z. B. K. Fajans, Ztschr. phys. Chem. **24**, 107 (1934).

gezeichnet. Die Kurve für die zweiatomigen Moleküle ist bei tieferen Temperaturen — mit Ausnahme des etwas abseits liegenden H_2 — mit der der Edelgase identisch, weicht aber bei höheren Temperaturen deutlich ab. Von dreiatomigen Molekülen ist zum Vergleich nur N_2O geeignet, das in dem erwarteten Sinne nach rechts liegt. Für drei- und vieratomige Moleküle ist das Material sehr reichhaltig; man ersieht hier mit aller Deutlichkeit, wie die Lage der Kurven von der Atomzahl im Molekül bestimmt ist. Die wenigen Beispiele, die für

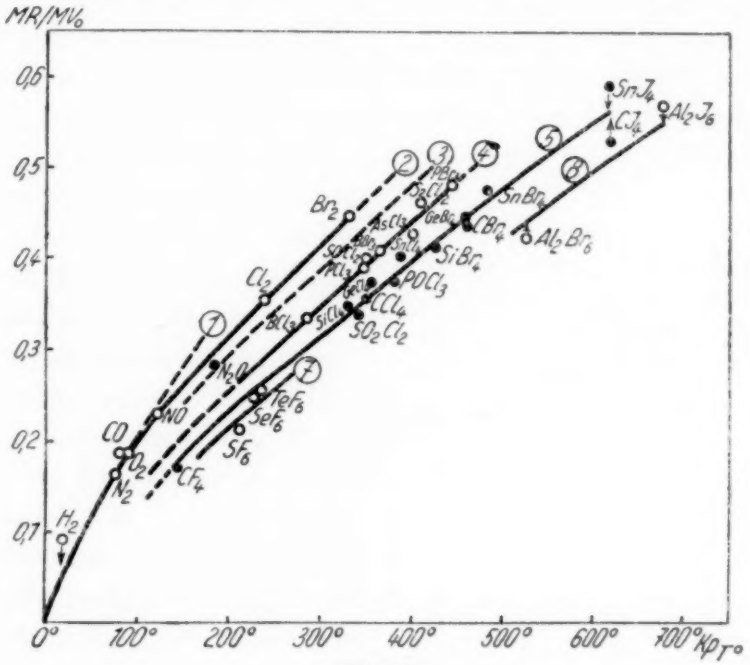


Fig. 2

sieben- und achtatomige Moleküle vorhanden sind, fügen sich in die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten recht gut ein.

Man kann das Ergebnis der Fig. 2 auch so ausdrücken, daß die Werte für die Quotienten bei gleicher Siedetemperatur um so niedriger ausfallen, je größer die Atomzahl ist. Das erscheint verständlich. Während nämlich bei den Edelgasen die Molekularrefraktion ein Maß für die Polarisierbarkeit der als Moleküle fungierenden Einzelatome darstellt, ist bei einem Molekül wie bei CCl_4 die Molekularrefraktion aus mindestens vier Anteilen gleicher Größe zusammengesetzt. Die Refraktion eines einzelnen Chloratoms, die ja in erster Linie die Stärke

der van der Waalsschen Kräfte bestimmt, ist also viel kleiner als der Gesamtrefraktion entspricht. Man kann es vielleicht auch so ausdrücken, daß die Quotienten bei gleicher Siedetemperatur um so niedriger ausfallen, je sperriger das Molekül ist.

§ 4. Ausnahmen. Eine Reihe von Stoffen fügen sich der in Fig. 2 gegebenen Regelmäßigkeit nicht bzw. nur schlecht. Zu hohe Quotienten finden sich bei CS_2, $TiCl_4$ und SnJ_4. Bei diesen Stoffen liegt eine auffällig große Dispersion vor; die Werte würden hier erheblich besser werden, wenn man sie auf die Wellenlänge ∞ beziehen würde. Wesentlich zu niedrige Werte liefern CO_2, BF_3, SiF_4, GeF_4 und CJ_4. Der letztgenannte Fall ist ohne wesentliche Bedeutung, da es sich sowohl bei der Refraktion wie beim Siedepunkt um einen extrapolierten Wert handelt. Bei den übrigen liegen sublimierende Verbindungen vor, bei denen es an und für sich schon bedenklich ist, die Sublimationstemperatur an Stelle der Siedetemperatur zu verwenden. Man überzeugte sich aber, daß auch bei einer Umrechnung auf die Siedetemperatur die Unstimmigkeit nicht beseitigt wird. Sie dürfte darin begründet sein, daß hier neben den unpolaren auch elektrostatische Kräfte eine gewisse Rolle spielen. Wie in § 6 gezeigt werden wird, erhöhen diese die Siedetemperatur viel stärker, als sie das Molekularvolumen verkleinern.

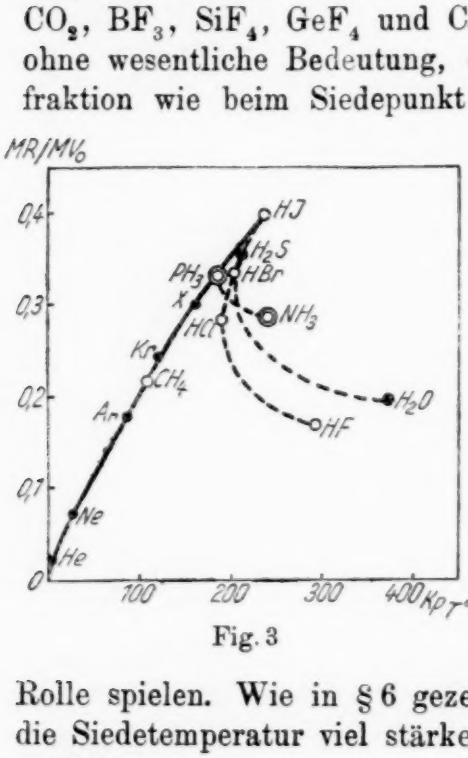


Fig. 3

§ 5. Wasserstoffverbindungen ohne Dipolmoment. In Fig. 3 ist schließlich eine Reihe von Wasserstoffverbindungen zusammengestellt. Soweit diese kein oder nur ein sehr geringes Dipolmoment besitzen (CH_4, PH_3, HJ), liegen sie auf der Kurve für die Edelgase und nicht, wie man zunächst erwarten sollte, auf den Kurven, die ihrer Atomzahl entspricht. Diese Wasserstoffverbindungen stehen damit in einem entschiedenen Gegensatz etwa zu den Fluoriden oder

Chloriden. Man beachte z. B. den Unterschied zwischen CH_4 und CF_4! Es besagt dieses Verhalten, daß diese Verbindungen, die man sich ja durch Einbau von Wasserstoffkernen in edelgasförmige Elektronenhüllen entstanden denken kann, in ihren Kräftewirkungen nach außen den Edelgasen außerordentlich ähnlich sind.

§ 6. Einfluß des Dipolmomentes. Die eben gefundenen Beziehungen gelten aber nur für dipolfreie Moleküle. Dipole wirken, wie Fig. 3 zeigt, dahin, daß der betreffende Stoff von der nach seiner Atomzahl für ihn zuständigen Kurve um so mehr nach rechts verschoben erscheint, je stärker dieser Dipol neben den nur auf die Polarisierbarkeit zurückgehenden Kräften zur Geltung kommt. Dies kann man besonders schön an der Reihe HJ, HBr, HCl, HF verfolgen.

Der Grund für diesen Einfluß des Dipols ist leicht einzusehen. An sich wird der Dipol sowohl den Siedepunkt erhöhen wie das Molekularvolumen erniedrigen; wirkte er auf beide Größen in annähernd der gleichen Weise, so würden sich nur die Quotienten längs der zuständigen Kurve verschieben. Da dies nicht der Fall ist, wird offenbar der Siedepunkt viel stärker beeinflußt als das Molekularvolumen. Zur Erklärung ist folgendes Bekannte in Erinnerung zu rufen. Das Molekularvolumen ist dadurch bestimmt, daß Kräftegleichgewicht herrscht, der Siedepunkt gibt dagegen ein Maß für die Anziehungs- (bzw. Trennungs-)energie. Der Zusammenhang zwischen Anziehungskräften und -energie ist sehr wesentlich von der Potenz des Anziehungsgesetzes abhängig. Um dies zu erläutern, sind in Fig. 4 folgende — an sich nicht realisierbaren — Fälle gezeichnet: Fig. 4b verzeichnet 2 Atome, die sich durch van der Waalssche Kräfte (7. Potenz) anziehen und deren Abstoßungskräfte mit der 10. Potenz von der Entfernung abhängig sind. Nun denken wir uns gemäß Fig. 4a 2 Ionen mit genau

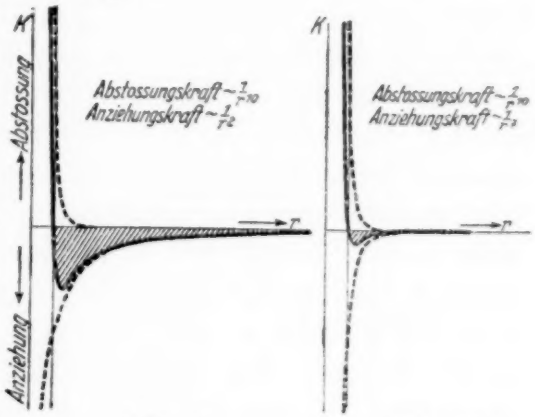


Fig. 4a Fig. 4b

dem gleichen Abstoßungsgesetz wie diese Atome, deren Ladung so dimensioniert ist, daß die Anziehungskräfte bei der gleichen Entfernung mit den abstoßenden Kräften im Gleichgewicht sind wie bei den Atomen in 4b. Nach unserer Annahme sind also die Anziehungskräfte im Gleichgewicht in beiden Fällen gleich groß. Die Trennungsenergie, der die schraffierte Fläche entspricht, ist aber bei den Ionen mehr als 10-mal so groß wie bei den Atomen. Mit anderen Worten: Je kleiner die Potenz der Anziehungskraft ist, desto größer wird bei gleicher Anziehungskraft die Trennungsarbeit. Nun kommt bei den dipolhaltigen Stoffen zu den unpolaren van der Waalsschen Kräften, die etwa von der 7. Potenz der Entfernung abhängig sind, noch ein Dipolanteil hinzu, der mit der 3. Potenz geht. Es ergibt sich aus dem vorhergehenden ohne weiteres, daß sich der Dipol in der Trennungsarbeit, d. h. dem Siedepunkt, viel stärker auswirken muß als in den Kräften, d. h. im Volumen.

Auf die gleiche Weise dürften die Abweichungen bei den im § 4 genannten Fluoriden zu erklären sein. Schließlich wird so auch verständlich, daß die Raumerfüllung bei Salzen keineswegs abnorm groß ist, obwohl die Gitterenergien 100 und mehrmals so groß sind wie etwa bei den Edelgasen. So seien folgende Quotienten genannt: LiF 0,24, CsJ 0,43, MgO 0,40, BaTe 0,62. Leider sind hier die Verhältnisse aus verschiedenen Gründen viel schwerer zu übersehen als bei Molekülgittern, so daß auf eine Behandlung vorläufig verzichtet wird.

§ 7. Organische Verbindungen. Die bisher benutzten Annahmen reichen durchaus aus, um das hier vorhandene recht zahlreiche Material zu ordnen.

a) Die aliphatischen Kohlenwasserstoffe (vgl. Fig. 5) rücken von der Edelgaskurve um so mehr nach rechts, je größer die Anzahl C-Atome ist. Dabei wirkt eine CH_3-Gruppe etwa wie ein Atom. Bei wachsender Kettenlänge nähert sich die Raumerfüllung einem konstanten Wert. Dies ist durchaus damit in Einklang, was wir auf Grund der röntgenographischen Bestimmungen über ihre Struktur wissen: Im Krystall liegen die Ketten in ihrer Längsrichtung nebeneinander; an der Oberfläche der so entstandenen Pakete liegen die endständigen CH_3-Gruppen. Dieses Modell verlangt natürlich bei hinreichend großer Kettenlänge konstante Raumerfüllung, weil

dann der Einfluß der Endglieder praktisch verschwindet. Es schließt dagegen nicht aus, daß der Siedepunkt mit der Kettenlänge steigt.

b) Bemerkenswert ist, daß von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen C_2H_4 fast genau auf der Edelgaskurve liegt und daß sich auch C_2H_2 nicht weit davon entfernt, obwohl diese Verbindungen 2 C-Atome besitzen. Die Erklärung liegt nahe: die doppelte und die dreifache Bindung bewirken einen

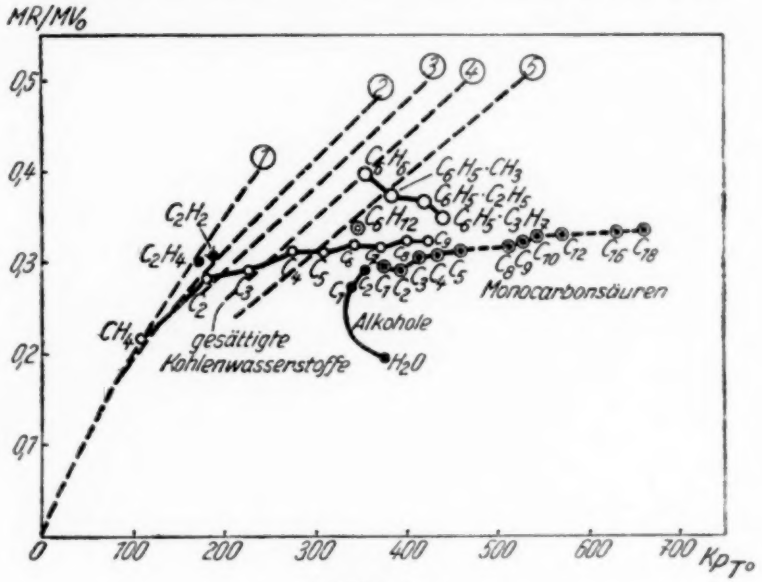


Fig. 5

starken Zuwachs von Molekularvolumen und Molekularrefraktion. Da gleichzeitig der C–C-Abstand nicht wächst, sondern sogar kleiner wird, kann der Zuwachs nur daher kommen, daß die Bahnen der Elektronen der doppelten bzw. dreifachen Bindung ziemlich weit nach außen gehen und so dazu führen, daß der tote Raum zwischen den beiden CH_2- bzw. CH-Kugeln gleichsam ausgeschmiert wird, so daß ein nahezu rundes Molekül entsteht, das sich ähnlich wie ein Edelgasatom verhält[1]).

c) Sehr gut ordnet sich auch das Benzol ein. Es entspricht seiner „halbgesättigten" Konstitution, daß sein Quotient höher liegt als den aliphatischen Kohlenwasserstoffen entspricht, aber niedriger als für C_2H_4, das den Edelgasen

[1]) Vgl. dazu auch W. Biltz, Raumchemie der festen Stoffe, Leipzig 1934, S. 305—306.

folgt. Werden aber CH_3- usw. Gruppen angehängt, so wird die Raumerfüllung schlechter und der der aliphatischen Kohlenwasserstoffe ähnlicher. Cyclohexan liegt, ganz wie man es erwarten würde, zwischen Benzol und Hexan, aber näher an dem letzteren.

d) Der Einfluß der Dipole schließlich zeigt sich darin, daß die Kurven für die Alkohole und Carbonsäuren, denen sich die nicht eingezeichneten Aldehyde anschließen, bei fast gleichem Quotienten nach höheren Siedetemperaturen zu verlagert sind. Es ist aber sehr befriedigend, daß sie sich um so mehr den Kohlenwasserstoffen anschließen, je länger die Kette ist, weil dann die besondere Gruppe gegenüber der langen CH_2-Kette nicht mehr viel ausmacht.

Sehr klare Beispiele für den Einfluß der Dipole finden sich ferner bei den Halogenderivaten des Methans, die aber im einzelnen nicht besprochen werden sollen, da sie nichts grundsätzliches Neues bringen.

Verantwortlich: für die Redaktion: Prof. Dr. B. Rassow, Leipzig; für Anzeigen: Bernhard v. Ammon, Leipzig. — Anzeigenannahme: Leipzig C 1, Salomonstraße 18 B, Tel. 708 61. — Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig.
I. v. W. g. Pl. 2 Druck: Metzger & Wittig, Leipzig. Printed in Germany